

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FERNANDA DITTMAR CARDOSO

Programa de Pós-graduação em Geologia

Concentração: Geologia Ambiental

Linha de Pesquisa: Evolução, Dinâmica e Recursos Costeiros

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre

Orientador: Prof. Dr. César de Castro Martins

Fevereiro/2016

FERNANDA DITTMAR CARDOSO

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) COMO
MARCADORES GEOQUÍMICOS DE ATIVIDADES HUMANAS NA BAIA DE
PARANAGUÁ, PR**

Dissertação para obtenção do grau de
mestre, Pós-Graduação em Geologia,
ênfase em Geologia Ambiental,
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. César de Castro
Martins

CURITIBA/PR

FEVEREIRO/2016

Cardoso, Fernanda Dittmar

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) como marcadores
geoquímicos de atividades humanas na Baía de Paranaguá, PR /
Fernanda Cardoso Dittmar. – Curitiba, 2016.

86 f. : il.; tabs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor
de Ciências da Terra, Programa de Pós-Graduação em Geologia.

Orientador: César de Castro Martins

Bibliografia: p.73-82

1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 2. Paranaguá, Baía de
(PR). 3. Variação sazonal. I. Martins, César de Castro. II. Título.

CDD 551.46018

TERMO DE APROVAÇÃO

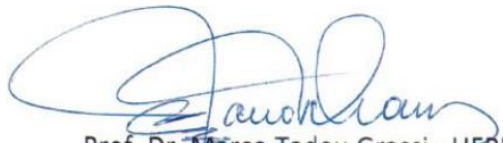
FERNANDA DITTMAR CARDOSO

*“Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)
como marcadores geoquímicos de atividades
humanas na Baía de Paranaguá, PR.”*

Dissertação de Mestrado aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Geologia, área de concentração em Geologia Ambiental, da Universidade Federal do Paraná. Comissão formada por:



Prof. Dr. Rafael André Lourenço - USP



Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi - UFPR



Prof. Dr. César de Castro Martins - UFPR
Presidente

Curitiba, 11 de março de 2016.

“A natureza reservou para si tanta liberdade que não a podemos nunca penetrar completamente com o nosso saber e a nossa ciência.”

Johann Wolfgang von Goethe

Ao homem da minha vida, Egon, e ao fruto do
nosso amor que está a caminho...

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela força que rege meus pensamentos, minhas atitudes e guia meus caminhos.

Ao meu orientador, César, pela oportunidade, pelas ideias, sugestões e alguns puxões de orelha.

À minha colega Ana Lúcia, por ter tido paciência, sempre boa vontade e disposição para mostrar um pouco de tudo que sabe, seja dos equipamentos, das análises, dos *softwares*, e de todos os fundamentos que me guiaram no meu trabalho. Você foi uma luz no meu caminho!

À minha colega de laboratório, Ana Carol, pelo trabalho em equipe, pela compreensão, e pela estadia, que sempre me ofereceu de boa vontade, e sempre serei grata por isto, pois me permitiu desenvolver o meu trabalho no CEM.

À Fernanda Ishii, Josilene da Silva, Dóris Nagaoka, Amanda Câmara de Souza, Márcio Cintra e Sheyla Barbosa Cintra pelo auxílio nas análises e campanhas amostrais.

Aos meus pais, Angela e Heverton, por receber sempre apoio e pelos esforços para que eu seguisse minha carreira acadêmica.

Mon amour, e eterno professor, Egon, por me incentivar, me apoiar, e estar sempre pronto a oferecer uma luz nos meus raciocínios.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos, e ao CNPq pelos recursos do projeto (477047/2011-4).

A todos que de alguma forma me ajudaram, compartilharam conhecimentos e experiências.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	12
PREFÁCIO.....	14
RESUMO	15
ABSTRACT	17
1. INTRODUÇÃO	19
2. ÁREA DE ESTUDO.....	21
3. CAPÍTULO 1 - HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS) EM UM ESTUÁRIO SUBTROPICAL DO BRASIL: COMPARAÇÃO ENTRE NÍVEIS, FONTES E DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS E NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (MPS)	24
3.1. OBJETIVOS	24
3.2. HIPÓTESE	24
3.3. MATERIAL E MÉTODOS.....	24
3.3.1. AMOSTRAGEM	24
3.3.2. HPAS: EXTRAÇÃO E ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	26
3.3.3. CONTROLE DE QUALIDADE.....	30
3.3.4. PARÂMETROS DE COLUNA D'ÁGUA	31
3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
3.4.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA COLUNA D'ÁGUA.....	31
3.4.2. CONCENTRAÇÕES DE HPAS E DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL	34
3.4.3. COMPARAÇÃO COM NÍVEIS DE HPAS EM OUTRAS REGIÕES	37
3.4.4. DISTRIBUIÇÃO DOS HPAS EM RELAÇÃO AS MATRIZES ANALISADAS.....	39
3.4.5. FONTES DE HIDROCARBONETOS NA REGIÃO	46
3.4.6. AVALIAÇÃO DO GRAU DE CONTAMINAÇÃO PARA A BIOTA	49
3.5. CONSIDERAÇÕES.....	50
4. CAPÍTULO 2 – HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NA BAÍA DE PARANAGUÁ, BRASIL: NÍVEIS, FONTES, DISTRIBUIÇÃO SOB DUAS CONDIÇÕES CLIMÁTICAS DISTINTAS	51

4.1. OBJETIVOS	51
4.2. HIPÓTESE	51
4.3. MATERIAL E MÉTODOS.....	51
4.3.1. AMOSTRAGEM	51
4.3.2. HPAS: EXTRAÇÃO E ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	52
4.3.3. CONTROLE DE QUALIDADE.....	52
4.3.4. PARÂMETROS DE COLUNA D'ÁGUA	53
4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.4.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA COLUNA D'ÁGUA.....	54
4.4.2. CONCENTRAÇÕES DE HPAS E DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E POR CAMPANHA.....	59
4.4.3 COMPARAÇÃO COM NÍVEIS DE HPAS EM OUTRAS REGIÕES	62
4.4.4. DISTRIBUIÇÃO DOS HPAS INDIVIDUAIS NAS AMOSTRAS E FONTES DOS HIDROCARBONETOS.....	62
4.5. CONSIDERAÇÕES.....	71
5. CONCLUSÕES	72
6. REFERÊNCIAS.....	74
ANEXOS	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa da área de estudo, Complexo Estuarino de Paranaguá, PR, Brasil.....	23
Figura 2. Pontos de amostragem da área de estudo (Complexo Estuarino de Paranaguá, PR, Brasil).....	25
Figura 3. Dendrograma dos parâmetros hidrológicos da coluna d'água (pH, OD, salinidade e temperatura).....	32
Figura 4. Distribuição espacial das concentrações de HPAs no sedimento (a) e no MPS (b), no Complexo Estuarino de Paranaguá, PR, Brasil.	37
Figura 5. Concentração de HPAs no sedimento em cada ponto amostral.	40
Figura 6. Concentração de HPAs no MPS em cada ponto amostral.....	40
Figura 7. Concentração de HPAs alquilados, de 2 a 3 e de 4 a 6 anéis aromáticos no sedimento, em cada ponto amostral.	41
Figura 8. Concentração de HPAs alquilados, , de 2 a 3 e de 4 a 6 anéis aromáticos no MPS, em cada ponto amostral.	42
Figura 9. Gráfico da Análise de Componentes Principais a partir das concentrações de HPAs alquilados, de 2 a 3 e de 4 a 6 anéis aromáticos, nas duas matrizes ambientais (MPS e sedimento).....	45
Figura 10. Razões de HPAs utilizadas para inferir fontes nos sedimentos do CEP, PR, Brasil.	48
Figura 11. Dendrograma dos parâmetros hidrológicos da coluna d'água (pH, OD, salinidade e temperatura) em março de 2013 (Campanha 1).....	57
Figura 12. Dendrograma dos parâmetros hidrológicos da coluna d'água (pH, OD, salinidade e temperatura) em setembro de 2013 (Campanha 2).	58
Figura 13. Variação de MPS ao longo do estuário em março de 2013.	57
Figura 14. Variação de MPS ao longo do estuário em setembro de 2013.	57
Figura 15. Variação da concentração de HPAs ao longo do estuário, em março de 2013.	61
Figura 16. Variação da concentração de HPAs ao longo do estuário, em setembro de 2013.	61
Figura 17. Precipitação (em mm) nos 3 dias anteriores às coletas.	61

Figura 18. Composição das amostras de março de 2013, com relação aos HPAs alquilados, de 2 a 3 e de 4 a 6 anéis aromáticos.	64
Figura 19. Composição das amostras de março de 2013, com relação aos HPAs de 2 a 3 e 4 a 6 anéis aromáticos.	65
Figura 20. Composição das amostras de setembro de 2013, com relação aos HPAs alquilados, de 2 a 3 e de 4 a 6 anéis aromáticos.	65
Figura 21. Composição das amostras de setembro de 2013, com relação aos HPAs de 2 a 3 e de 4 a 6 anéis aromáticos.	66
Figura 22. Concentração de cada HPA em relação às campanhas 1 (março/2013) e 2 (setembro/2013).	66
Figura 23. Razões $(C_0/(C_0+C_1)-P)$ versus $Fl/Fl + Py$ utilizadas para inferir fontes de HPAs coleta de março de 2013.	68
Figura 24. Razão $(C_0/(C_0+C_1)-P)$ utilizada para inferir fontes de HPAs (coleta de março de 2013).	68
Figura 25. Razões $(C_0/(C_0+C_1)-P)$ versus $Fl/Fl + Py$ utilizadas para inferir fontes de HPAs (coleta de setembro/2013).	69
Figura 26. Razões $(C_0/(C_0+C_1)-P)$ versus $Ant/178$ utilizadas para inferir fontes de HPAs (coleta de setembro/2013).	70
Figura 27. Razões $(C_0/(C_0+C_1)-P)$ versus $BaA/228$ utilizadas para inferir fontes de HPAs (coleta de setembro/2013).	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estrutura de alguns dos compostos analisados neste trabalho.....	27
Tabela 2. Recuperação dos padrões sub-rogados para as duas matrizes ambientais (sedimento e MPS).	30
Tabela 3. Coordenadas dos pontos amostrais, temperatura (Temp.; em °C), profundidade (Prof.; em m), salinidade (salin.; em PSU), pH, oxigênio dissolvido (OD; em % saturação), MPS(em MG L ⁻¹), e soma da concentração dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos considerados prioritários pela USEPA (HPAs) (em ng g ⁻¹) no sedimento e no MPS.	33
Tabela 4. Faixas de concentração do somatório dos 16 HPAs prioritários (USEPA) no material particulado em suspensão e no sedimento em diversas regiões do planeta...	38
Tabela 5. Relação entre a porcentagem de perileno e a soma das concentrações dos HPAs de 5 anéis para as amostras de sedimento do CEP.	43
Tabela 6. Razões entre HPAs e faixa de valores utilizada para inferir sobre fontes de HPAs no ambiente marinho (baseado em Yunker et al., 2002).	47
Tabela 7. Recuperação dos padrões sub-rogados para as duas campanhas (março e setembro de 2013).	52
Tabela 8. Coordenadas dos pontos amostrais, temperatura (Temp.; em °C), profundidade (Prof.; em m), salinidade (salin.; em UPS), pH, oxigênio dissolvido (OD; em % saturação), MPS (em mg L ⁻¹), soma da concentração dos HPAs analisados (16 USEPA e e seus homólogos alquilados (HPAs) (em ng g ⁻¹), soma da concentração dos 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA (16 HPAs) (em ng g ⁻¹) no MPS da campanha de março de 2013.....	55
Tabela 9. Coordenadas dos pontos amostrais, temperatura (Temp.; em °C), profundidade (Prof.; em m), salinidade (salin.; em UPS), pH, oxigênio dissolvido (OD; em % saturação), MPS (em mg L ⁻¹), soma da concentração dos HPAs analisados (16 USEPA e e seus homólogos alquilados (HPAs) (em ng g ⁻¹), soma da concentração dos 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA (16 HPAs) (em ng g ⁻¹) no MPS da campanha de setembro de 2013.....	56

Tabela 10. Faixas de concentração do somatório dos 16 HPAs prioritários (USEPA) no material particulado em suspensão e no sedimento em diversas regiões do planeta...	63
Tabela 11. Concentrações de HPAs no MPS (em ng g^{-1}) no Complexo Estuarino de Paranaguá, PR, Brasil. <LD: abaixo do limite de detecção do método ($1,7 \text{ ng.g}^{-1}$).....	84
Tabela 12. Concentrações de HPAs no sedimento (em ng g^{-1}) no Complexo Estuarino de Paranaguá, PR, Brasil. nc= não calculado. <LD: abaixo do limite de detecção ($0,05 \text{ ng.g}^{-1}$).....	85
Tabela 13. Concentrações de HPAs no MPS (em ng g^{-1}) na campanha amostral de março de 2013, no Complexo Estuarino de Paranaguá, PR, Brasil. <LD: abaixo do limite de detecção ($1,4 \text{ ng.g}^{-1}$).....	86
Tabela 14. Concentrações de HPAs no MPS (em ng g^{-1}) na campanha amostral de setembro de 2013, no Complexo Estuarino de Paranaguá, PR, Brasil. <LD: abaixo do limite de detecção do método ($1,4 \text{ ng.g}^{-1}$).	87

PREFÁCIO

Esta dissertação está dividida em uma introdução geral, área de estudo, e dois capítulos que apresentam materiais, métodos, resultados e discussão de duas etapas distintas desta pesquisa, além de uma conclusão geral ao final do trabalho. O primeiro capítulo reúne os dados referentes a uma campanha amostral realizada em fevereiro de 2012, que teve como objetivo principal determinar as concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em amostras de sedimento e de material particulado em suspensão (MPS) na coluna d'água, no Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), PR, visando estudar a concentração e distribuição destes contaminantes entre os dois compartimentos. Já no segundo capítulo são apresentados os resultados de duas campanhas amostrais (março e setembro de 2013), onde foram determinadas as concentrações de HPAs em amostras de MPS, em dois períodos distintos sob condições climáticas e oceanográficas diferentes. Na região estudada há diversas atividades antrópicas, como indústrias e portos, que introduzem HPAs no ambiente, sendo estes compostos classificados como marcadores geoquímicos de poluição orgânica.

Portanto, de um modo geral, o presente trabalho buscou inferir as fontes destes compostos no ambiente, avaliar a distribuição dos mesmos entre duas matrizes ambientais, MPS e sedimento, além de estimar a influência de diferentes condições climáticas sobre a distribuição, composição molecular e as concentrações.

Optamos pela apresentação da dissertação na forma de artigo, que aborda a introdução de HPAs no CEP e os processos geoquímicos associados, estando formatado de acordo com o periódico científico *Environmental Pollution* (Qualis CAPES Geociências = A2; Fator de impacto (JCR 2015) = 4,143), que tem como escopo estudos multidisciplinares de problemas ambientais, interrelacionando atmosfera, hidrosfera, biosfera, litosfera e antroposfera.

RESUMO

O Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) é um dos mais importantes estuários da costa sul americana do ponto de vista socioeconômico, onde atividades industriais, portuárias, extrativistas e urbanas são exercidas. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são contaminantes orgânicos de controle prioritário pelas agências ambientais, e alcançam o ambiente marinho através da introdução direta de petróleo e derivados, bem como de resíduos de combustão destes produtos e de biomassa. Neste estudo foram determinadas as concentrações de HPAs em amostras de sedimento superficial e de material particulado em suspensão (MPS) ao longo do eixo leste-oeste do CEP, avaliando as fontes e a distribuição destes compostos nas duas matrizes ambientais. Além disso, foram determinadas as concentrações de HPAs no MPS em duas campanhas em diferentes condições climáticas e oceanográficas. As concentrações de HPAs totais no sedimento variaram de 0,6 a 63,8 ng g⁻¹, com os maiores valores registrados na porção interna do CEP. Já no MPS, os resultados de HPAs variaram de 391 a 4164 ng g⁻¹, com valores elevados na desembocadura do CEP. A análise de razões diagnósticas de HPAs sugere que os compostos encontrados no sedimento são derivados principalmente de fontes pirolíticas, provenientes da queima de combustíveis fósseis, relacionada com atividades industriais, portuárias e urbanas. Os HPAs encontrados no MPS indicaram o predomínio de fontes petrogênicas, possivelmente associadas ao tráfego de embarcações no CEP. Compostos petrogênicos (menor massa molar) são degradados mais facilmente que os compostos pirolíticos (maior massa molar), logo tendem a ser menos abundantes nos sedimentos em relação aos compostos mais pesados. Assim, a introdução recente de contaminantes é mais claramente indicada no MPS, uma vez que os compostos ainda estão presentes em concentrações e composições similares ao aporte, ou seja, sem terem sofrido degradação ou assimilação pela

biota. Na avaliação sazonal, foi observada distribuição heterogênea de HPAs entre os pontos amostrais, com a concentração de HPAs, em março de 2013, variando de 455 a 6334 ng g⁻¹, com média de 1524 ng g⁻¹ ± 1639; e em setembro de 2013, foram observadas concentrações mais elevadas, variando 17791 a 60670 ng g⁻¹, com média de 33423 ng g⁻¹ ± 12325. Estes resultados podem indicar altas taxas de degradação química e fotoquímica de alguns HPAs na época mais quente e chuvosa, além de uma introdução acentuada de HPAs acumulados ao longo do mês de setembro, após intensa precipitação anterior a esta campanha. As razões diagnósticas de HPAs sugerem que as fontes dos compostos na primeira coleta são mistas, ou seja, tanto petrogênicas como pirolíticas, enquanto a fonte dos compostos na segunda coleta é majoritariamente petrogênica, numa concentração bastante elevada, podendo estar relacionada à algum acidente portuário não documentado, que resultou em uma introdução direta de petróleo e derivados.

Palavras-chave: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, Baía de Paranaguá, sedimento, material particulado em suspensão, contaminação orgânica, variação sazonal.

ABSTRACT

The Paranaguá Estuarine Complex (PEC) is one of the most socio-economic important estuaries of the South American coast, where industrial, port, extractive and urban activities are exercised. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are organic contaminants of priority control by environmental agencies, and reach the marine environment through direct introduction of oil and its products, and waste combustion of these products and biomass. This study determined the PAH concentrations in surface sediment samples and suspended particulate matter (SPM) along the east-west axis of the PEC, evaluating the sources and distribution of these compounds in both environmental matrices. Moreover, PAH concentrations in SPM were determined in two campaigns in different climatic and oceanographic conditions. The total PAH concentrations in sediment ranged from 0.6 to 63.8 ng g⁻¹, with the highest values recorded in the internal portion of the PEC. In the SPM, the results of PAHs ranged from 391 to 4164 ng g⁻¹, with highest values at the mouth of the PEC. The analysis of diagnostic ratios of PAHs suggests that the compounds found in the sediment are primarily derived from pyrolytic sources, from the burning of fossil fuels related to industrial, port and urban activities. The PAHs found in SPM indicated the predominance of petrogenic sources, possibly associated with vessel traffic in the PEC. Petrogenic compounds (low molecular weight - LMW) are degraded more easily than pyrolytic compounds (high molecular weight - HMW), so tend to be less abundant in sediment relative to HMW compounds. Thus, the recent introduction of contaminants is more clearly indicated in the SPM, since the compounds are still present in concentrations and compositions similar to the input, ie, without undergoing degradation or assimilation by biota. The seasonal assessment indicated heterogeneous distribution of PAHs between sampling points, with the concentration of PAHs in March 2013, ranging from 455 to 6,334 ng g⁻¹, with average 1,524 ng g⁻¹ ± 1,639; and

in September 2013, higher concentrations were observed, ranging from 17,791 to 60,670 ng g⁻¹, with an average of 33,423 ng g⁻¹ ± 12,325. These results may indicate high chemical and photochemical degradation rates of some PAHs in the hottest and rainy period, and a marked introduction of PAHs accumulated along September, after intense rainfall prior to this campaign. The diagnostic ratios of PAHs suggests that the sources of the compounds in the first campaign are mixed, both petrogenic and pyrolytic, while the source of the compounds in the second campaign is mostly petrogenic, with high concentration of LMW compounds, that can be related to not documented port accident, resulting in a direct introduction of oil and its products.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, Paranaguá Bay, sediment, suspended particulate matter, organic contamination, seasonal variation.

1. Introdução

O ciclo geológico do carbono orgânico, com duração de milhares de anos, compreende a incorporação da matéria orgânica biogênica aos sedimentos e solos, com posterior formação de gás natural, petróleo e carvão, ou formas metamórficas de carbono (por exemplo, grafite), que podem ser reoxidados a CO₂ pela erosão e intemperismo de rochas sedimentares ou pela queima de combustíveis fósseis (Rullkötter, 2000).

A matéria orgânica fóssil é formada por organismos decompostos, além de substâncias biogênicas. Alguns compostos biossintetizados apresentam estruturas complexas, de difícil degradação, sendo suficientemente estáveis para suportar as condições diversas dos processos diagenéticos ao longo do tempo geológico, e portanto podem ser informativos quanto à sua origem: são os marcadores orgânicos geoquímicos (Chizhova et al., 2013).

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são alguns destes compostos, presentes na matéria orgânica fóssil como produtos de várias reações biogeoquímicas pós-deposicionais, por exemplo, da transformação de esteróides (Takada & Eganhouse, 1998; Silva, 2005). Devido ao seu potencial mutagênico e/ou carcinogênico e sua ampla distribuição nos diversos compartimentos do ambiente, são caracterizados como contaminantes orgânicos, e têm sido mundialmente monitorados. Para tal, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) listou 16 destes compostos como poluentes de controle prioritário (Manoli et al., 2000).

Estes hidrocarbonetos podem ser introduzidos no ambiente por atividades antrópicas, como a introdução direta de petróleo e seus derivados e processos de combustão incompleta da matéria orgânica (como carvão, petróleo e biomassa) (Guo et al., 2007; Maioli et al., 2011). Também podem ser provenientes de fontes naturais, como exalação de petróleo do fundo

oceânico, erosão de sedimentos antigos contendo estes compostos e incêndios espontâneos em florestas (Saha et al., 2009).

Em ambientes costeiros e marinhos, os HPAs, por serem moléculas de caráter apolar e, portanto, hidrofóbicas, se associam ao material particulado em suspensão na coluna d'água (MPS) (Montuori & Triassi, 2012), assim como ao sedimento de fundo, reconhecido como o destino final onde compostos químicos irão se depositar e permanecer por longos períodos (Hostettler et al., 1999). O MPS tem sido mundialmente analisado, por refletir o estado atual do ambiente no instante da amostragem, estando sujeito a alterações momentâneas em função das forçantes físicas, químicas e geológicas, como pluviosidade, marés, descarga fluvial, intemperismo, processos erosivos e outros (Guo et al., 2007; Chizhova et al., 2013; Yang et al., 2013).

Complexos estuarinos são locais de grande riqueza ambiental, com significativa importância ecológica e econômica. São regiões chave na dinâmica de sedimentos continentais e oceânicos, recebendo diretamente grandes quantidades de matéria orgânica provenientes das bacias de drenagem, onde atividades antrópicas podem ser exercidas. Estuários, portanto, agem como áreas de transição entre o continente e os oceanos, onde poluentes podem ser transportados junto a sedimentos finos para ambientes genuinamente marinhos (Luo et al., 2006; Wang et al., 2013; Liu et al., 2014).

O Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) é um ambiente subtropical localizado no estado do Paraná, na costa sudoeste do Atlântico e é considerado o terceiro estuário mais importante do Brasil, devido à sua relevância econômica e social, sujeito às atividades industriais, extrativistas, urbanas e portuárias, além de ter sido palco de vários acidentes com

navios petroleiros, em especial o *Vicuña*, em 2004, que derramou mais de 3 milhões de litros de combustível na região (ITOPF, 2014).

Estudos prévios mostram que elevadas concentrações de HPAs, proveniente principalmente de atividades antrópicas, têm se acumulado nos ambientes estuarinos brasileiros (por exemplo, Medeiros e Bicego, 2004; Martins et al., 2011; Dauner et al., 2016), podendo causar prejuízos à saúde humana e à biota.

Portanto, o objetivo principal deste estudo foi determinar as concentrações de HPAs em amostras de sedimento superficial e de MPS, no Complexo Estuarino de Paranaguá, e relacionar os resultados obtidos com processos naturais e antrópicos associados às mudanças ambientais em uma determinada escala de tempo. Com este estudo, as concentrações de HPAs no MPS e, principalmente, no sedimento poderão ser comparadas com valores limites indicativos da qualidade ambiental, o que deve ser útil no estabelecimento de políticas ambientais mais eficientes em ambientes estuarinos da costa brasileira.

2. Área de Estudo

O Complexo Estuarino de Paranaguá – CEP (25°30'S; 48°25'W) (Figura 1) é um ambiente subtropical úmido (Bigarella, 1978), localizado na porção centro-norte do litoral do Paraná, estado da região Sul do Brasil. O CEP possui dois eixos principais: o leste-oeste, representado pelas baías de Paranaguá e Antonina, onde foi realizado este trabalho, e o eixo sul-norte, que contempla as baías das Laranjeiras, Guaraqueçaba e Pinheiros. O local abrange uma área total de 612 km² (Noernberg, 2001), cujas margens são ocupadas por aproximadamente 200.000 pessoas (IBGE, 2013), sendo a maior fixação humana concentrada nos municípios de Paranaguá, Pontal do Paraná, Guaraqueçaba e Antonina. A Figura 1 ilustra a região de estudo,

onde coexistem atividades urbanas (ocupação humana desordenada, descarte de efluentes domésticos sem tratamento, resíduos sólidos dispostos de maneira inadequada), portuárias, pesqueiras, industriais (produção de fertilizantes, estocagem de produtos químicos e de grãos), agricultura, dragagens, entre outras. Segundo dados fornecidos pela APPA – Administração dos Portos de Paranaguá e Antonina – a atividade portuária no CEP é responsável pela atracação de 2.456 embarcações por ano, o que resulta numa média de 205 embarcações atracadas ao mês nos portos de Paranaguá e Antonina, com a movimentação de containers, cargas de granéis e produtos de petróleo, constituindo um processo antrópico intenso, que pode afetar a qualidade do ambiente em questão.

O estuário apresenta circulação das correntes de água pelo movimento de marés e pelo aporte fluvial (Knoppers et al., 1987), e os sedimentos são provenientes de fontes continentais e costeiras (Branco, 2004). A granulometria dos sedimentos de fundo do CEP indica diferentes ambientes deposicionais. Na região mais interna do estuário, o diâmetro médio dos grãos varia de siltes a argilas, caracterizados pela escala de tamanho de grãos Phi, amplamente utilizada para classificar a textura de sedimentos, de 5 a 8, com exceção das desembocaduras dos rios, que apresentam predominância de areias; nas áreas onde há forte influência marinha, ocorrem areias finas a médias (Phi 1 – 3) de moderadamente a bem selecionadas; na região central do estuário, predominam as areias finas a muito finas (Phi 2 – 3) e siltes finos (Phi 7) (Lamour & Soares 2007).

O litoral do Estado do Paraná apresenta dois domínios geológicos: um embasamento cristalino, com litotipos do Paleoproterozóico ao Neoproterozóico, formado principalmente por rochas gnáissicas e graníticas, além de diques de diabásio do Mesozóico; e uma cobertura sedimentar cenozóica. Os sedimentos de origem continental (sedimentos fluviais, leques, tálus e

colúvios) são caracterizados pela Formação Alexandra e Formação Iquererim, e os de origem costeira pertencem a dois sistemas, o de planície costeira de cordões litorâneos, e o estuarino (Angulo et al., 2006).

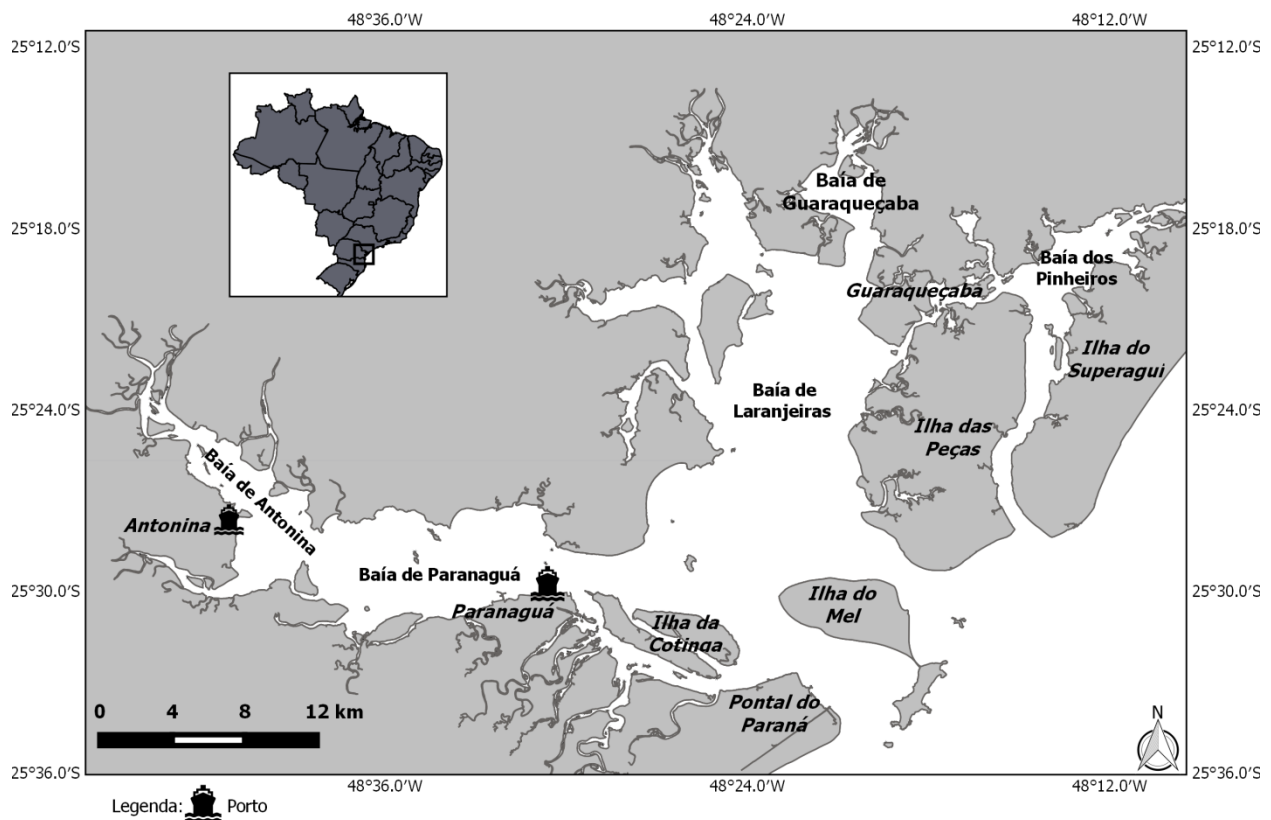


Figura 1. Mapa da área de estudo, Complexo Estuarino de Paranaguá, PR, Brasil.

Por ser uma área economicamente de destaque, e bastante rica em recursos naturais, o Complexo Estuarino de Paranaguá constitui uma região de estudo que merece atenção da comunidade acadêmica quanto à sua situação ambiental.

3. Capítulo 1 - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em um estuário subtropical do Brasil: comparação entre níveis, fontes e distribuição espacial em sedimentos superficiais e no material particulado em suspensão (MPS)

3.1. Objetivos

Avaliar as fontes de HPAs, a concentração e a distribuição dos mesmos em duas matrizes ambientais diferentes, sedimento superficial e MPS, no Complexo Estuarino de Paranaguá, PR, Brasil, relacionando os resultados obtidos com processos antrópicos.

3.2. Hipótese

Foi considerada a hipótese que, se a atividade portuária é o processo antrópico predominante no CEP, altas concentrações de HPAs de baixa massa molar (2 a 3 anéis, oriundos da introdução direta de petróleo e derivados) seriam encontradas tanto no MPS como no sedimento, com distribuição similar dos HPAs individuais entre estas duas matrizes.

3.3. Material e Métodos

3.3.1. Amostragem

A malha amostral foi definida ao longo de um gradiente de salinidade verificado em estudos prévios (Lana et al., 2001), e cobre geograficamente as baías de Paranaguá e Antonina, com locais de amostragem próximos das fontes potenciais de HPAs e do canal de navegação entre os portos e a plataforma continental rasa.

Dentro de um projeto de pesquisa com início anterior à este curso de mestrado, foi realizada uma campanha amostral, em fevereiro de 2012, durante uma maré de sizígia, na qual

foram amostrados 15 pontos ao longo do eixo leste-oeste do CEP (Figura 2). Foram obtidas amostras de água sub-superficial (0 – 1 m), para determinação do MPS, e da camada superficial (0 – 2 cm) do sedimento de fundo. Para caracterização das propriedades físico-químicas da coluna d'água, foram analisados parâmetros ambientais complementares como profundidade, salinidade, pH e oxigênio dissolvido (OD).

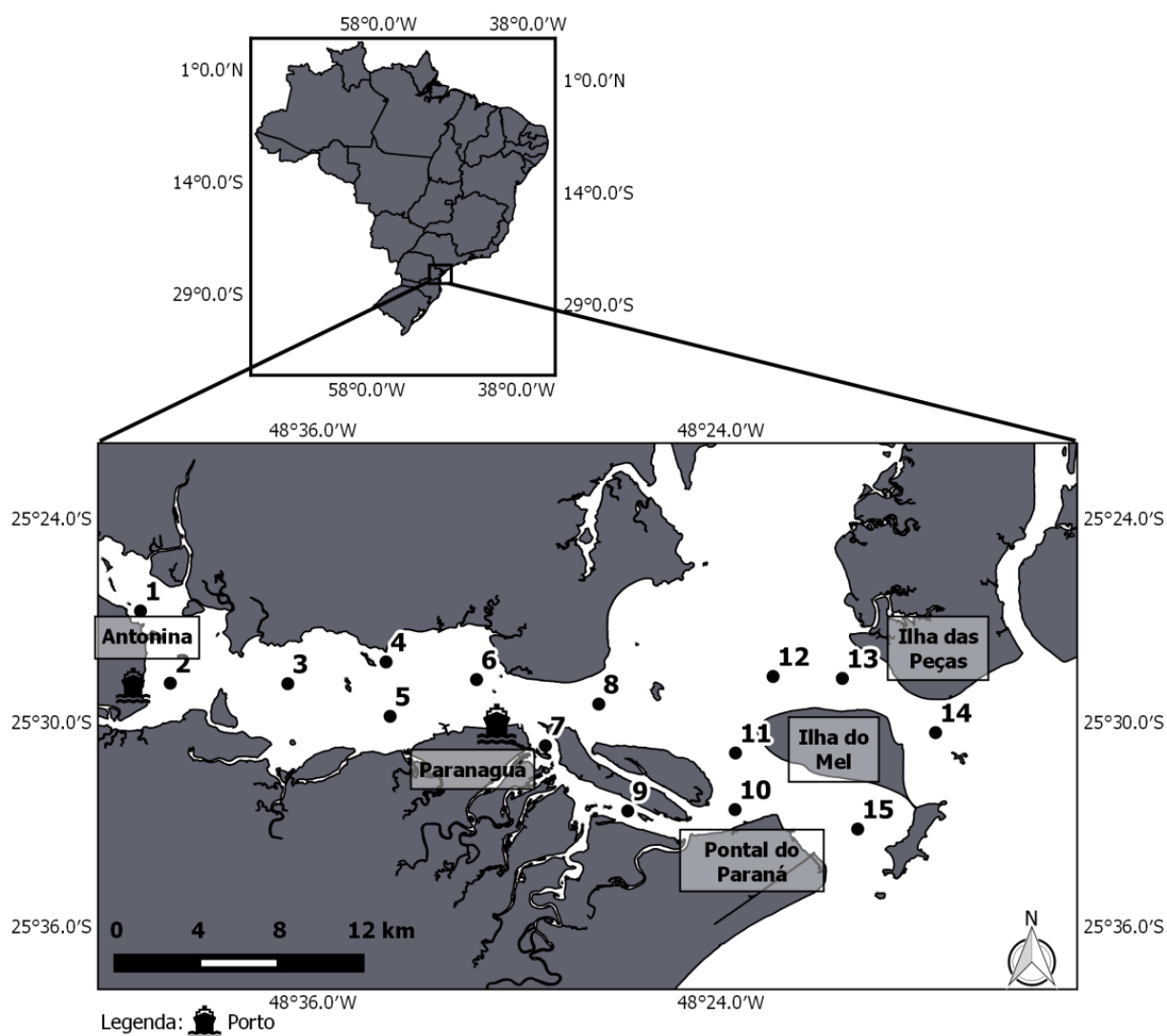


Figura 2. Pontos de amostragem da área de estudo (Complexo Estuarino de Paranaguá, PR, Brasil).

As amostras de água sub-superficial foram obtidas com o auxílio de garrafas de vidro âmbar (volume = 4 L), previamente limpas e descontaminadas com detergente alcalino (Extran[®] Merck), com posterior enxágue em água corrente e água destilada. Após este procedimento, as garrafas foram secas por aproximadamente 1 hora em estufa a 150°C e então lavadas com *n*-hexano e diclorometano (DCM) (ambos grau pesticida). As amostras de água sub-superficial foram filtradas no dia da coleta em filtros GF/F Whatman[®] (porosidade de 0,45 µm), previamente calcinados a 450° C por 12 horas, que efetuou uma separação aproximada entre as frações dissolvida e particulada. O filtrado (fração dissolvida) foi descartado e o material retido na membrana foi conservado congelado a -15°C para a determinação dos HPAs no MPS. O cálculo da concentração de material particulado após filtração leva em consideração a diferença (em mg) entre o peso do filtro vazio e o peso do filtro seco com a amostra, dividida pelo volume filtrado, em litros.

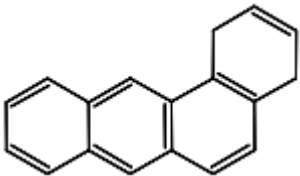
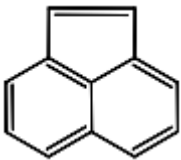
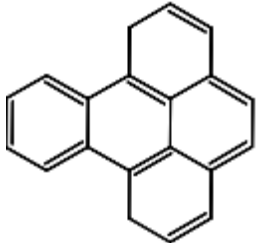
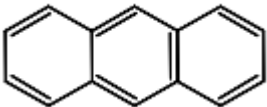
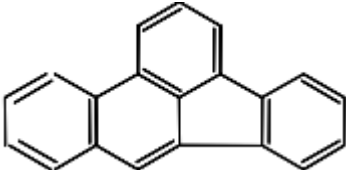
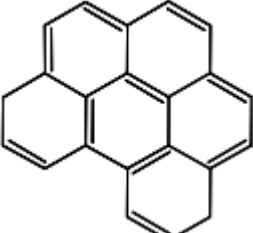
As amostras de sedimento superficial foram coletadas utilizando um pegador de fundo de inox do tipo *Petit Ponar*, de 0,04 m² de área amostral. Os sedimentos foram acondicionados em recipientes de alumínio previamente descontaminados e congelados até a etapa de liofilização do material. Em seguida, os sedimentos foram macerados e acondicionados em frascos de vidro previamente limpos para posterior análise.

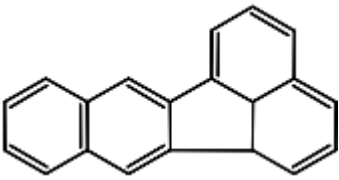
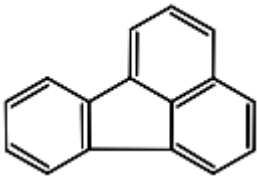
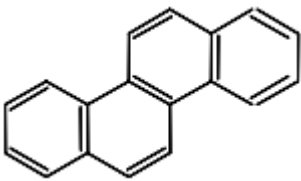
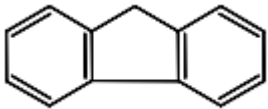
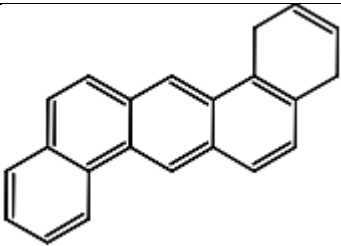
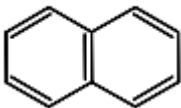
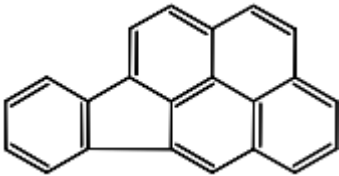
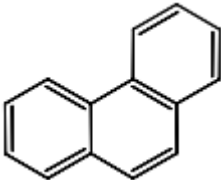
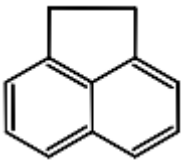
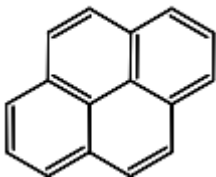
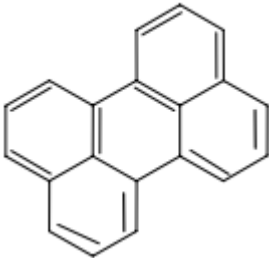

3.3.2. HPAs: extração e análise cromatográfica

Neste estudo foram determinados os 16 HPAs classificados pela USEPA como prioritários para fins de monitoramento ambiental (benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-cd]pireno, acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[g,h,i]perileno, fluoranteno, fluoreno,

naftaleno, fenantreno e pireno), homólogos alquilados (C₁-, C₂- e C₃-naftalenos, C₁- e C₂-fluorenos, C₁ e C₂-dibenzotiofenos, C₁- e C₂-fenantrenos, C₁-fluorantenos, C₁-pirenos, C₁ e C₂-crisenos), perileno e reteno, cujas algumas estruturas estão dispostas na Tabela 1. O método de análise dos marcadores orgânicos geoquímicos descrito em UNEP (1992) é rotineiramente utilizado na análise de sedimentos marinhos e foi empregado na análise do MPS. Os sedimentos (20g) e filtros contendo o MPS foram extraídos, individualmente, em Soxhlet com 80 mL de uma mistura de 50% em volume de *n*-hexano e DCM por 8 horas. Em cada frasco de extração foram adicionados padrões internos (HPAs deuterados - naftaleno-d₈, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e perileno-d₁₂) para avaliação do método analítico e quantificação dos compostos a serem determinados.

Tabela 1. Estrutura de alguns dos compostos analisados neste trabalho.

benzo[a]antraceno		acenaftileno	
benzo[a]pireno		antraceno	
benzo[b]fluoranteno		benzo[g,h,i]perileno	

benzo[k]fluoranteno		fluoranteno	
criseno,		fluoreno	
dibenzo[a,h]antraceno		naftaleno	
indeno[1,2,3-cd]pireno		fenantreno	
acenafteno		pireno	
perileno		reteno	

O extrato resultante foi concentrado até 2 mL em um evaporador rotativo a vácuo em banho-maria, a temperatura de 40°C. Em seguida foi submetido à cromatografia líquida de adsorção em coluna (etapa denominada *clean-up*) contendo 3,2 g de sílica e 1,8 g de alumina (5% desativadas) e sulfato de sódio. Na coluna cromatográfica foram adicionados 10 mL de *n*-hexano para obtenção da fração F₁ (compreende os hidrocarbonetos alifáticos, não analisados neste trabalho), seguida da adição de 15 mL de uma mistura de 30% de DCM em *n*-hexano para obtenção da fração F₂, composta pelos HPAs. Esta fração 2 foi concentrada novamente em evaporador rotativo a vácuo e os extratos resultantes (0,25 mL - para amostras de MPS; 0,50 mL - amostras de sedimento) foram armazenados em ampolas de vidro.

A identificação e quantificação dos HPAs foi feita por meio da injeção de 2 µL de extrato orgânico final em cromatógrafo gasoso (*Agilent GC 7890A*) acoplado a um espectrômetro de massas (*Agilent 5975C inert MSD with Triple-Axis Detector*), e a uma coluna capilar de sílica fundida revestida com 5% de difenil-dimetil-siloxano (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme), como descrito em Martins et al. (2011). Foi utilizado gás hélio como fase móvel, e a temperatura do forno foi programada para aquecer de 40°C a 60°C a 20°C min⁻¹, então para 250°C a 5°C min⁻¹, e finalmente para 300°C a 6°C min⁻¹, permanecendo constante por 20 min. O injetor do cromatógrafo foi condicionado a 280°C, a interface com o detector em 300°C e a fonte de íons em 230°C. Antes da corrida cromatográfica, foi adicionado o padrão interno cromatográfico benzo[b]fluoranteno-d₁₂.

Os dados da corrida cromatográfica foram adquiridos no modo SIM (*Selected Ion Monitoring*), sendo que o *software* utilizado para fazer as integrações e quantificações foi o *Agilent Enhanced Chemstation G1701 CA*. Os HPAs foram identificados pela correspondência entre os tempos de retenção e a relação massa/carga dos fragmentos de íons com os obtidos de

uma mistura de padrões externos (Z-014G-FL; *AccuStandard*). A curva analítica para cada composto foi obtida a partir de seis padrões (0,10; 0,25; 0,50; 0,80; 1,20 e 1,50 ng.µL⁻¹), incluindo a origem do gráfico. Para os HPAs analisados que não possuem padrão correspondente, a quantificação se deu por aproximação da resposta ao sinal (fator de resposta) dos HPAs de massa molar imediatamente inferior e que apresentasse padrão externo. As quantificações foram baseadas na integração dos picos dos compostos utilizando o programa *HP Chemstation* (G2070 BA).

3.3.3. Controle de qualidade

O controle analítico foi feito a partir de brancos de extração e de recuperações dos padrões sub-rogados. A cada bateria de 7 amostras foi feito um branco de extração, cujos valores dos analitos, quando ocorreram em até 3 vezes o limite de detecção (LD) instrumental ($\sim 0,02 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$), ou seja, a menor concentração da solução de padrões externos detectável pelo equipamento, foram descontados dos resultados obtidos das amostras, eliminando possíveis interferências no resultado final. A recuperação dos padrões sub-rogados foram consideradas satisfatórias e aceitáveis, como recomendado por Denoux et al. (1998) (Tabela 2).

Tabela 2. Recuperação dos padrões sub-rogados para as duas matrizes ambientais (sedimento e MPS). .

	Sedimento	MPS
naftaleno-d ₈ (PI 1)	47,0 ± 22,5%	44,8 ± 9,2%
acenafteno-d ₁₀ (PI 2)	56,3 ± 22,7%	76,9 ± 12,0%
fenantreno-d ₁₀ (PI 3)	64,3 ± 22,9%	103,4 ± 8,3%
criseno-d ₁₂ (PI 4)	55,0 ± 9,5%	100,0 ± 8,6%
perileno-d ₁₂ (PI 5)	47,0 ± 21,1%	100,9 ± 14,7%

A análise do material certificado IAEA-408 (*International Atomic Energy Agency*) apresentou recuperações entre 85 – 110% para amostras de sedimento, cuja metodologia é semelhante à empregada para a análise de MPS.

3.3.4. Parâmetros de coluna d'água

O pH da água *in natura* foi medido com o pH-metro de campo HANNA. Dados de salinidade foram obtidos por meio do equipamento do tipo CTD (*Conductivity, Temperature and Depth*). O oxigênio dissolvido foi medido por meio do método de Winkler, modificado por Grasshoff et al. (1999).

3.4. Resultados e Discussão

A Tabela 3 reúne os resultados dos 16 HPAs, além dos parâmetros físico-químicos. A partir destes dados, foi possível avaliar a baía considerando diferentes aspectos, tanto do ponto de vista oceanográfico, como em relação aos impactos provocados pelas atividades antropogênicas.

3.4.1. Parâmetros físico-químicos da coluna d'água

A Figura 3 apresenta um dendrograma elaborado a partir dos dados físico-químicos da coluna d'água (temperatura, pH, OD e salinidade). É possível verificar quatro setores distintos no estuário, considerando estes parâmetros (limite de similaridade de 10%): a Zona de Influência Fluvial, que agrupa os pontos 1 e 2; a Zona de Mistura Estuarina 1, que agrupa os pontos 3, 4, 5 e 6; a Zona de Mistura Estuarina 2, constituída pelos pontos 7 e 8; e a zona de influência marinha, que reúne os pontos de 9 a 15.

Os pontos à montante do estuário (1 e 2) tiveram mais relacionados à influência fluvial (Rios Nhundiaquara, Faisqueira, Cachoeira e Cacatu), com valores mais baixos de salinidade ($14,5 \pm 2,5$), pH ($7,50 \pm 0,02$) e OD ($2,8 \pm 0,1 \text{ mL L}^{-1}$), e os maiores valores destas variáveis agruparam os pontos de influência marinha (salinidade = $28,9 \pm 1,0$; pH = $7,80 \pm 0,20$; OD = $4,0 \pm 0,2 \text{ mL L}^{-1}$). Em áreas sob forte atuação de correntes de enchente no estuário, a circulação pode favorecer condições de características marinhas (Marone et al., 2007), o que ocorre nos pontos 9 (localizado no Canal da Cottinga) e 10 da área de estudo. Zonas de mistura estuarina são regiões onde se verifica o encontro de correntes fluviais e marinhas, constituindo regiões com valores intermediários de salinidade ($23,7 \pm 2,2$), pH ($7,60 \pm 0,20$) e OD ($3,0 \pm 0,4 \text{ mL L}^{-1}$) em relação às demais regiões.

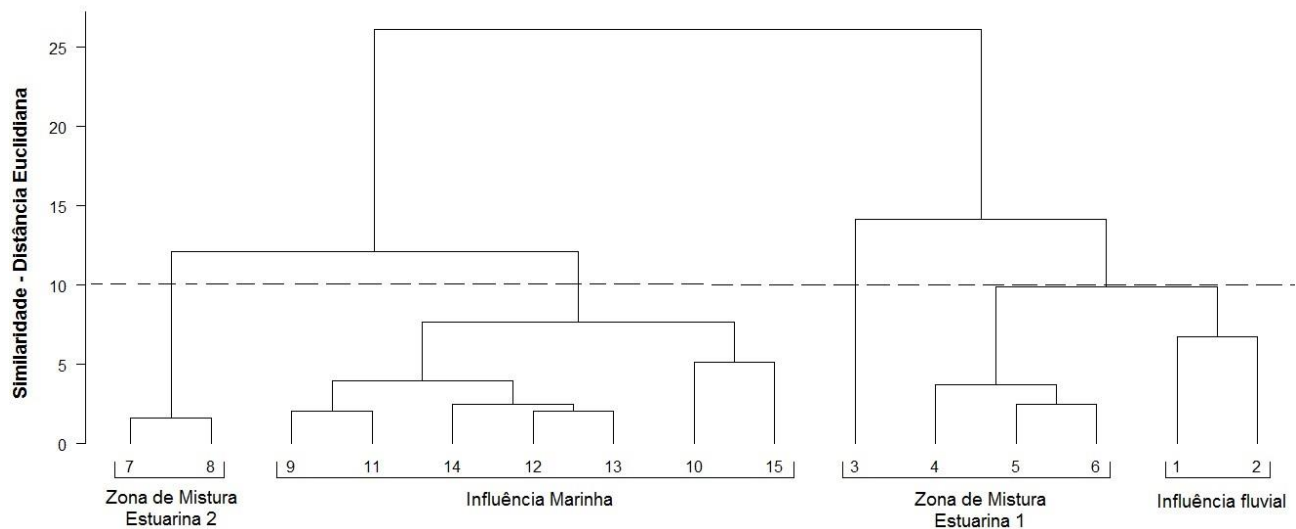


Figura 3. Dendrograma dos parâmetros hidrológicos da coluna d'água (pH, OD, salinidade e temperatura).

Tabela 3. Coordenadas dos pontos amostrais, temperatura (Temp.; em °C), profundidade (Prof.; em m), salinidade (salin.; em PSU), pH, oxigênio dissolvido (OD; em % saturação), MPS(em MG L⁻¹), e soma da concentração dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos considerados prioritários pela USEPA (HPAs) (em ng g⁻¹) no sedimento e no MPS.

Pontos	Latitude	Longitude	Temp.	Prof.	Salin.	pH	OD [% sat.]	MPS [mg.L ⁻¹]	HPAs [ng.g ⁻¹] sedimento	HPAs [ng.g ⁻¹] SPM
1	25,45 S	48,68 O	21,0	5,2	12,2	7,5	47,5	23,4	63,8	772
2	25,48 S	48,66 O	21,2	*	17,3	7,5	51,8	26,1	50,8	750
3	25,48 S	48,61 O	20,8	3,6	20,3	7,2	38,6	31,7	47,4	490
4	25,47 S	48,56 O	20,9	2,0	23,1	7,6	51,0	39,4	17,7	446
5	25,49 S	48,56 O	20,8	5,0	22,0	7,7	53,8	25,6	28,7	630
6	25,47 S	48,51 O	20,7	4,6	24,1	7,7	54,6	41,7	58,9	391
7	25,51 S	48,48 O	20,7	1,2	26,9	7,9	64,7	20,8	20,1	482
8	25,49 S	48,45 O	20,6	4,2	25,9	7,6	64,0	29,5	35,3	612
9	25,54 S	48,44 O	20,4	1,2	29,0	7,6	72,0	23,5	33,0	578
10	25,54 S	48,39 O	20,2	4,0	30,2	7,5	79,4	23,8	0,6	893
11	25,51 S	48,39 O	20,7	5,2	28,9	7,8	72,0	23,5	1,9	3591
12	25,47 S	48,37 O	20,6	4,4	27,8	8,0	73,7	31,9	5,1	2171
13	25,40 S	48,34 O	21,0	1,8	28,1	8,0	75,4	25,8	3,6	2459
14	25,50 S	48,29 O	20,6	1,8	27,9	8,0	72,8	25,2	0,6	2233
15	25,55 S	48,33 O	20,6	1,2	30,5	8,1	80,3	21,4	3,0	4164

* Valor não obtido.

Na Zona de Máxima Turbidez do CEP, determinada por Zem et al. (2007), que coincidiu com os pontos da Zona de Mistura Estuarina 1, foram obtidos os maiores valores de MPS ($34,6 \pm 6,4 \text{ mg L}^{-1}$) do estuário (Tabela 3). Entre os demais setores, a concentração de MPS apresentou pouca variação ($25,0 \pm 3,1 \text{ mg L}^{-1}$). Este material pode ser atribuído a processos de ressuspensão de sedimentos pela corrente mais densa e de característica salina (Zem, 2008) nos pontos de influência marinha ($25,0 \pm 3,1 \text{ mg L}^{-1}$), assim como proveniente de aporte terrestre (Dauner et al., 2016), na região de influência fluvial ($24,7 \pm 1,4 \text{ mg L}^{-1}$).

Uma diminuição acentuada da concentração de MPS do ponto 6 ($41,7 \text{ mg L}^{-1}$) e para os pontos da Zona de Mistura Estuarina 2 ($25,2 \pm 4,3 \text{ mg L}^{-1}$) foi observada (Tabela 3), o que sugere um intenso processo de sedimentação local. Este processo pode ser influenciado por fatores geológicos, como um estreitamento da área de seção no ponto 7 e logo à montante do ponto 8 (Figura 2), o que reduz a vazão das correntes. Concentrações relativamente menores de MPS ocorrem em pontos onde as profundidades são ligeiramente maiores, graças à maior distância até o fundo, ou seja, há possibilidade de uma distribuição mais uniforme do MPS ao longo da coluna d'água, reduzindo a sua concentração na superfície, onde a amostra foi coletada.

3.4.2. Concentrações de HPAs e distribuição espacial

No sedimento, as concentrações de HPAs variaram de 0,6 a $63,8 \text{ ng.g}^{-1}$, com os maiores valores detectados na porção mais à montante do estuário (**Error! Reference source not found.a**). Já as concentrações de HPAs no MPS variaram de 446 a 4164 ng.g^{-1} , e os pontos próximos à desembocadura do estuário apresentaram os valores mais elevados (**Error! Reference source not found.b**).

Na porção interna do estuário (Pontos 1 a 9), houve maior acúmulo dos contaminantes nos sedimentos de fundo. Nos pontos 1 e 2, as concentrações de HPAs no sedimento foram de 63,8 ng g⁻¹ e 50,8 ng g⁻¹, respectivamente, sendo mais elevadas em relação à maior parte das demais amostras. A proximidade destes pontos ao Porto de Antonina, além das influências antropogênicas locais (embarcações, resíduos de óleo, etc.), bem como deposição atmosférica, o aporte de resíduos urbanos, efluentes industriais e domésticos, que apresentam grande carga de matéria orgânica, evidenciada pela baixa saturação de oxigênio dissolvido (~ 49,7%), podem explicar as altas concentrações de HPAs nesta região (Tabela 3).

O acúmulo dos contaminantes nos sedimentos pode ser atribuído à concentração de material particulado na coluna d'água. O encontro de correntes com direções opostas permitem a concentração e posterior deposição do sedimento fino em suspensão (Van Rijn, 1993), ao qual os HPAs ficam adsorvidos. Na Zona de Máxima Turbidez (Figura 2 – Pontos 3, 4, 5 e 6), onde ocorre a mistura das águas fluvial e marinha, as concentrações dos HPAs no sedimento variaram de 17,7 a 58,9 ng g⁻¹. Nesta região, a maior concentração de MPS contribui para uma maior associação dos HPAs às partículas em suspensão, e também sua deposição, visto que o MPS constituído de partículas de maior densidade tende a sedimentar mais rapidamente.

Já nos pontos mais externos do estuário (pontos 10 a 15) foram encontrados menores valores de HPAs no sedimento. Correntes com fluxos mais intensos nesta região (Lamour et al., 2007) podem dificultar a deposição do material em suspensão. Além disso, o tipo de sedimento presente nesta área, constituído de frações arenosas (Lamour et al., 2004), dificulta a adsorção dos compostos aos grãos.

As concentrações dos 16 HPAs (USEPA) no MPS foram proporcionalmente mais elevadas que no sedimento, o que deve ser atribuído ao aporte recente de HPAs na região, uma vez que esta matriz fornece informações do sistema no instante da coleta (Guo et al., 2007).

Na região mais externa do estuário (Pontos 10 a 15) foram detectadas as maiores concentrações de HPAs no MPS, tendência oposta aquela observada nas amostras de sedimento de fundo. Estes resultados sugerem que o tráfego contínuo e intenso de embarcações na desembocadura do estuário, que liberam estes compostos orgânicos no ambiente, pode ser responsável pelas elevadas concentrações no MPS no momento da amostragem.

Ao contrário do esperado, não foram observadas elevadas concentrações relativas de HPAs no MPS na Zona de Máxima Turbidez, apesar desta área atuar como armadilha de MPS devido ao encontro de massas de água e condições físico-químicas peculiares, propícias ao acúmulo de partículas em suspensão. A influência de fontes antropogênicas na desembocadura do estuário parece ser mais significativa do que a redistribuição de MPS, e consequentemente de HPAs, por fatores ambientais (como fluxo de correntes, salinidade, entre outros).

Em geral, os resultados obtidos não foram constantes ao longo do eixo leste-oeste do estuário, o que já era esperado devido às variações nos parâmetros físico-químicos da coluna d'água, que ocorrem desde a zona de influência fluvial até o setor de influência predominantemente marinha, além das atividades antrópicas localizadas em diferentes pontos da área de estudo.

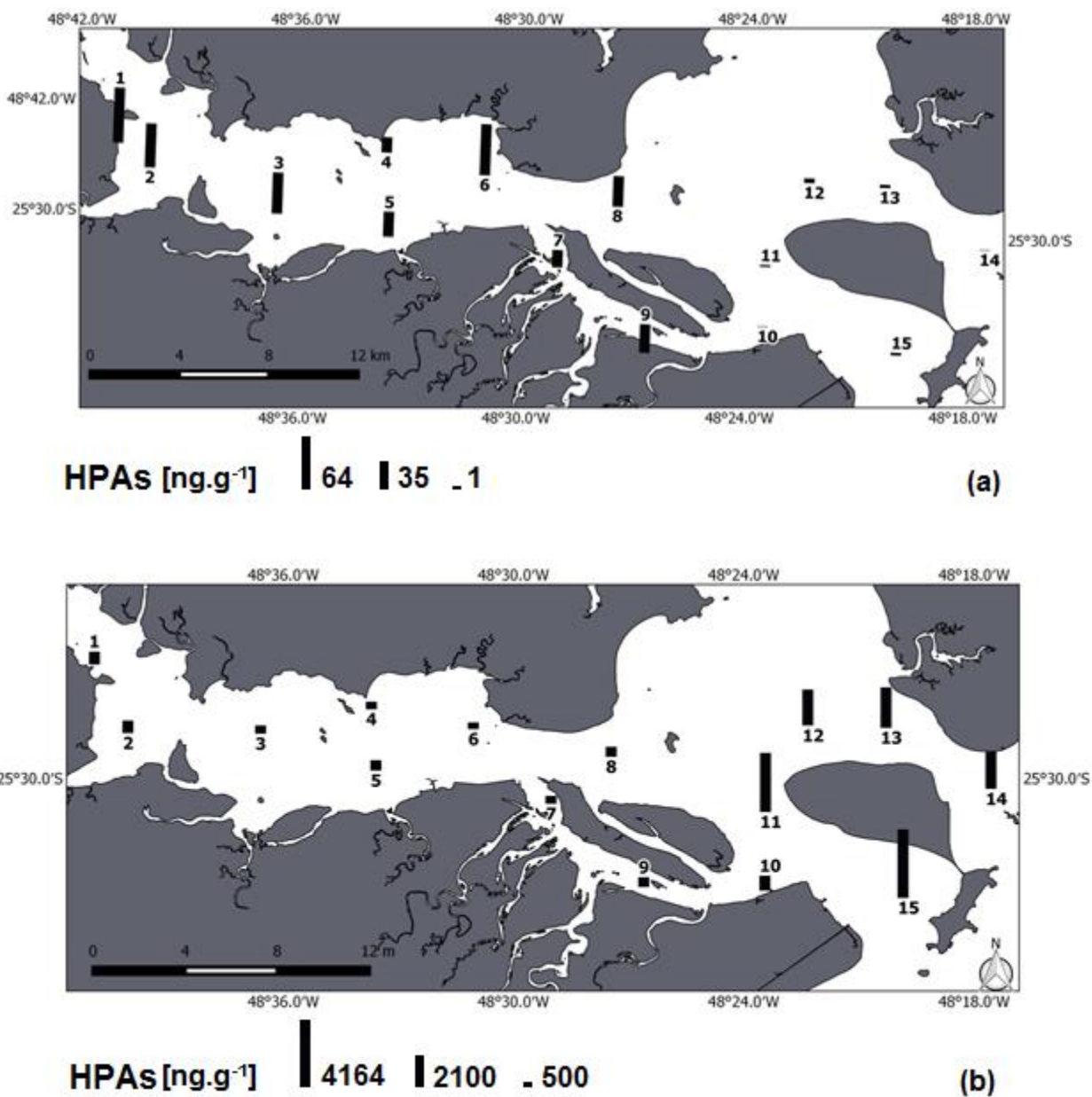


Figura 4. Distribuição espacial do somatório das concentrações de HPAs no sedimento (a) e no MPS (b), no Complexo Estuarino de Paranaguá, PR, Brasil.

3.4.3. Comparação com níveis de HPAs em outras regiões

As concentrações dos 16 HPAs (USEPA) encontradas neste estudo para as amostras de sedimento estão abaixo de regiões bastante urbanizadas e industrializadas (Tabela 4), como na Baía de Quanzhou, na China (Yang et al., 2013), e da superfície dos testemunhos analisados por

Martins et al. (2011), no Estuário de Santos, e por Pietzsch et al. (2010), na Baía de Guaratuba, ambos no Brasil. Os resultados também estão abaixo ou na mesma ordem de grandeza daqueles detectados em áreas consideradas prístinas, como em Potter Cove, na Antártica, por Curtosi et al. (2009) e por Dauner et al. (2015), e da mesma ordem de magnitude do encontrado na Baía de Laranjeiras, no CEP (Martins et al., 2012).

Tabela 4. Faixas de concentração do somatório dos 16 HPAs prioritários (USEPA) no material particulado em suspensão e no sedimento em diversas regiões do planeta.

Local	Concentração de HPAs (MPS)	Concentração de HPAs (sedimento)	Referência
Estuário do Rio Pearl (China)*	422 – 1850 ng g ⁻¹	189 – 637 ng g ⁻¹	Luo et al., 2006
Rio Daliao (China) *	318 – 238519 ng g ⁻¹	61,9 – 840,5 ng g ⁻¹	Guo et al., 2007
Potter Cove (Antártica)	29,4 – 277,5 ng g ⁻¹	32,8 – 100,5 ng g ⁻¹	Curtosi et al., 2009
Rio Langat (Malásia) *	1616 – 8126 ng g ⁻¹	750 – 948 ng g ⁻¹	Bakhtiari et al., 2009
Baía de Guaratuba (Brasil)*		189 – 2661 ng g ⁻¹	Pietzsch et al., 2010
Estuário de Santos (Brasil)*	-	1140 – 7550 ng g ⁻¹	Martins et al., 2011
Laguna Manguaba (Brasil) *	454 – 1078 ng g ⁻¹		
Laguna Mundaú (Brasil)	244 – 1243 ng g ⁻¹	-	Maioli et al., 2011
Rio Paraíba do Sul (Brasil) *	170 – 1814 ng g ⁻¹		
Rio Sarno (Itália)*	6,1 – 778,9 ng L ⁻¹	-	Montuori and Triassi, 2012
Baía de Laranjeiras (Brasil)	-	3,9 – 89,2 ng.g ⁻¹	Martins et al., 2012
Mar do Japão	7,4 – 10,2 ng L ⁻¹	-	Chizhova et al., 2013
Baía Quanzhou e Rio Jinjiang (China) *	144,0 – 217,2 ng L ⁻¹	9,5 – 108,4 ng g ⁻¹	Yang et al., 2013
Rio Songhua (China) *	9,2 – 83,1 ng L ⁻¹	20,5 – 632,0 ng g ⁻¹	Ma et al., 2013
Lago Chaohu (China)*	59,4 – 652,0 ng L ⁻¹	109,7 – 6245,8 ng g ⁻¹	N.Qin et al., 2014
Potter Cove (Antartica)	-	12,1 – 210,0 ng g ⁻¹	Dauner et al., 2015
Baía de Guaratuba (Brasil)*	48,5 – 3019,7 ng g ⁻¹	-	Dauner et al., 2016
Complexo Estuarino de Paranaguá (Brasil)*	391 – 4164 ng g ⁻¹ 10,0 – 89,2 ng L ⁻¹	0,6 – 63,8 ng g ⁻¹	Este estudo

*: região industrializada - : não apresentado

Para o MPS, as concentrações de HPAs deste trabalho estão acima do encontrado em algumas áreas prístinas ou pouco degradadas, como em Potter Cove, na Antártica (Curtosi et al., 2009), e na Bacia do Rio Songhua, na China (Ma et al., 2013). Os HPAs no MPS apresentaram ampla faixa de concentração, com os menores valores compatíveis a outros ambientes impactados por atividades humanas, como em vários locais da China (Luo et al., 2006; Guo et al., 2007; Ma et al., 2013). As maiores concentrações de HPAs no MPS estão acima do encontrado por Luo et al. (2006) no Rio Pearl (China), por Dauner et al. (2016) na Baía de Guaratuba (Brasil), e por Maioli et al. (2011) nas lagoas Manguaba e Mundaú, NE do Brasil, e no Rio Paraíba do Sul (Brasil), e abaixo das concentrações detectadas no Rio Daliao (China) por Guo et al. (2007) e por Qin et al. (2014) no Lago Chaohu (China).

A área de estudo está sujeita a impactos antrópicos, devido às inúmeras atividades humanas que são desenvolvidas, de forma que a comparação dos níveis de HPAs com outras regiões que apresentam status de contaminação ou são classificadas como áreas prístinas pode auxiliar no estabelecimento do grau de impacto sobre o Complexo Estuarino de Paranaguá, apesar das condições distintas de cada ambiente em relação a geomorfologia, tipo de grão, clima, fluxo de correntes, pluviosidade, regime de marés, e do aporte fluvial e antrópico.

3.4.4. Distribuição dos HPAs em relação as matrizes analisadas

As Figura 5 e Figura 6 mostram a distribuição dos HPAs nos diferentes pontos amostrais e para cada tipo de matriz. Na parte mais interna do estuário (Pontos 1 a 9) a concentração dos HPAs é relativamente maior no sedimento, ao passo que nos pontos mais externos (10 a 15), o MPS é a matriz onde os HPAs são encontrados em maiores concentrações. Uma contribuição de HPAs constante e de longo prazo, proveniente do escoamento dos rios e das atividades portuárias

e industriais nas cidades de Antonina e Paranaguá, é esperada nos pontos mais internos do estuário, que atrelada ao maior conteúdo de matéria orgânica oriunda dos processos antrópicos e continentais, favorece a adsorção e acumulação dos contaminantes ao sedimento de zonas estuarinas (Yan et al., 2009).

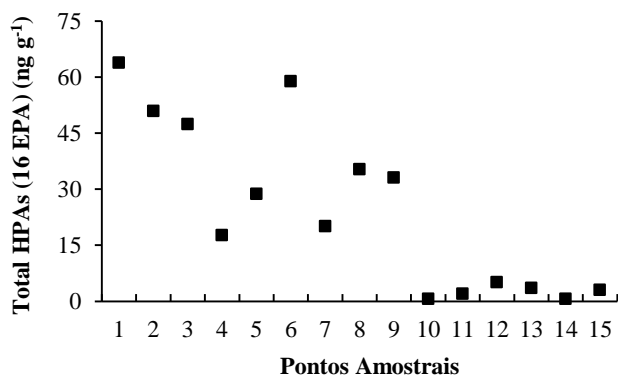


Figura 5. Somatório da concentração de HPAs no sedimento em cada ponto amostral.

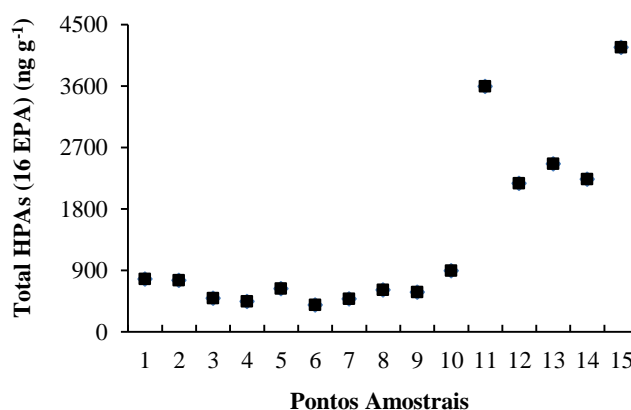


Figura 6. Somatório da concentração de HPAs no MPS em cada ponto amostral.

O sedimento na região mais externa do estuário é constituído de frações mais arenosas devido ao regime hidrodinâmico de maior energia, o que reduz a adsorção dos HPAs e deposição dos mesmos no sedimento de fundo. Além disso, elevadas concentrações de HPAs no MPS devem estar relacionadas ao aporte constante de compostos provenientes das embarcações, o que promove a presença contínua de partículas suspensas associadas a contaminantes na desembocadura do estuário. Também é importante ressaltar que é neste material particulado onde os HPAs serão primeiramente adsorvidos, depois de serem liberados para o ambiente. Outros processos, como espalhamento, evaporação, emulsificação e dissolução também ocorrem no período inicial da introdução de HPAs no ambiente marinho (Silva, 2005). Já a sedimentação,

assim como a biodegradação e a adsorção na biota, ocorrem a longo prazo (Volkman et al., 1992).

As Figura 7 e Figura 8 apresentam a distribuição dos diferentes grupos de HPAs nas duas matrizes ambientais analisadas. Compostos de baixa massa molar (2 a 3 anéis) são degradados mais facilmente que os compostos de alta massa molar (4 a 6 anéis) (Tolosa et al., 2004; Bakhtiari et al., 2009), logo tendem a ser menos abundantes nos sedimentos em relação aos compostos mais pesados. Por outro lado, a introdução recente de contaminantes é mais claramente indicada no MPS, uma vez que os compostos ainda estão presentes em concentrações similares ao aporte, ou seja, sem terem sofrido degradação ou assimilação pela biota. Os HPAs de alta massa molar são majoritariamente encontrados no sedimento, uma vez que são mais resistentes à degradação microbiana e à fotoxidação na coluna d'água, alcançando o leito marinho, podendo permanecer neste compartimento por longos períodos (Guo et al., 2007; Chen et al., 2004; Cerniglia, 1992).

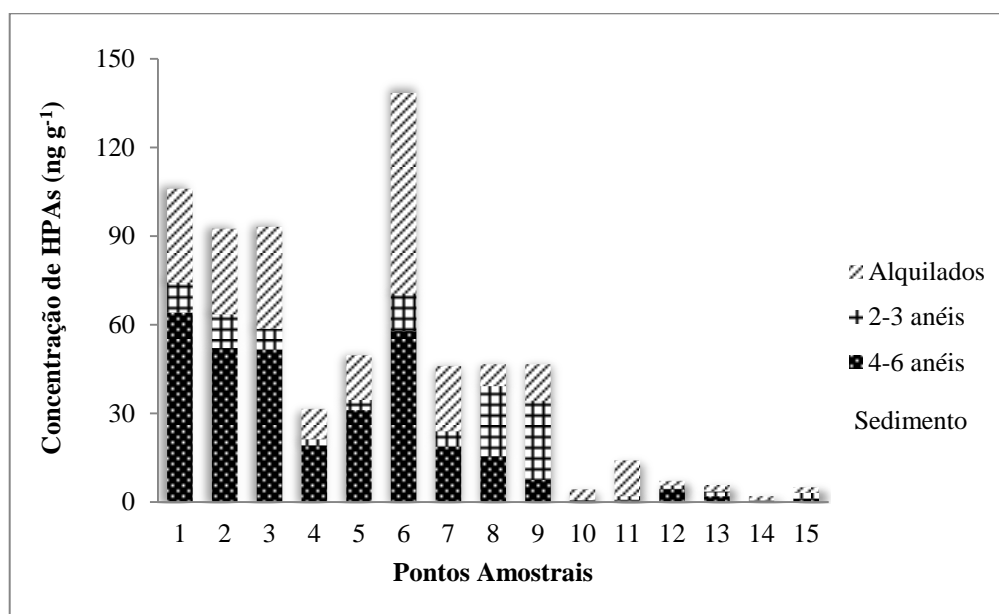


Figura 7. Concentração de HPAs alquilados, HPAs de 2 a 3 anéis e HPAs de 4 a 6 anéis aromáticos

no sedimento, em cada ponto amostral.

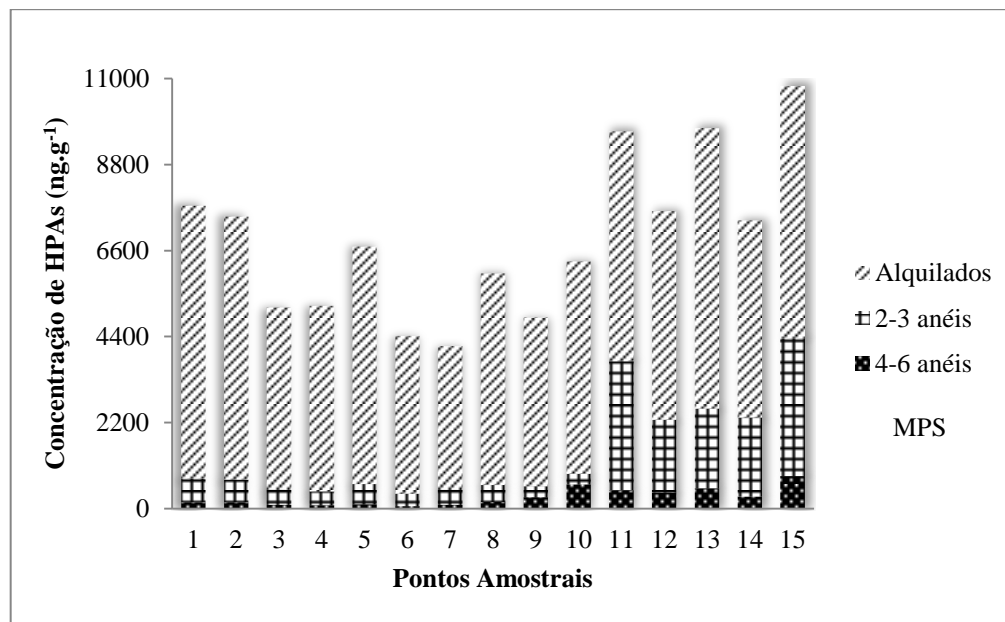


Figura 8. Concentração de HPAs alquilados, HPAs de 2 a 3 anéis e HPAs de 4 a 6 anéis aromáticos no MPS, em cada ponto amostral.

A diferença quanto ao caráter hidrofóbico entre os diferentes HPAs também influencia na composição das amostras analisadas, uma vez que HPAs de menor massa molar são menos hidrofóbicos em relação aos HPAs pesados, logo serão mais abundantes associados aos sólidos em suspensão (Luo et al., 2006). Os HPAs de 2 a 3 anéis tendem a ser mais biodisponíveis, enquanto os HPAs de 4 a 6 anéis tendem a ficar fortemente adsorvidos às partículas sedimentáveis, onde ficam menos suscetíveis à ação microbiana (Saha et al. 2009; Delgado-Saborit et al., 2013). Este comportamento já foi observado em outros trabalhos, como de Luo e colaboradores (2006), que destacou a diferença na hidrofobicidade dos HPAs de maior e menor massa molar e a resistência à degradação dos compostos mais pesados como sendo os principais fatores que influenciam na distribuição destes HPAs entre MPS e sedimento.

Dentre os compostos de menor massa molar encontrados no MPS, o naftaleno (96 a 2699 ng g⁻¹, média de 695 ± 873 ng g⁻¹) e o fenantreno (126 a 489 ng g⁻¹, média de 312 ± 108 ng g⁻¹) foram os mais abundantes nas amostras. O naftaleno é o principal HPA não substituído presente no petróleo bruto (Luo et al., 2006). Além da contribuição petrogênica e dos processos de combustão, fenantreno e outros HPAs mais voláteis podem ser transferidos da atmosfera para os ambientes aquáticos através da absorção pelo fitoplâncton (Countway et al., 2003). A elevada concentração de compostos alquilados derivados do naftaleno presentes nas amostras de MPS sugere fontes petrogênicas dos HPAs detectados nestas amostras, uma vez que esta classe de substâncias é encontrada em abundância nos óleos crus (UNEP, 1992) (Figura 8).

No sedimento, os compostos de 4 a 6 anéis foram predominantes, com destaque para benzo[e]pireno, indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo[b]fluoranteno, com concentrações variando de 0,6 a 15,3 ng.g⁻¹, oriundos principalmente da queima incompleta de combustíveis fósseis (Bouloubassi & Saliot, 1993). O perileno, um hidrocarboneto de alta massa molar, apresentou concentrações consideradas altas no sedimento (<0,05 a 80,8 ng g⁻¹, com média de 36,8 ± 27,4 ng g⁻¹). É um composto que pode ser oriundo tanto de fontes naturais como antrópicas, sendo que as concentrações deste estudo sugerem predomínio de fontes diagenéticas, por estar acima de 10% do total de HPAs de 5 anéis nas amostras estudadas (Tabela 5) (Baumard et al., 1998).

Tabela 5. Relação entre a porcentagem de perileno e a soma das concentrações dos HPAs de 5 anéis para as amostras de sedimento do CEP.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
%per/Σ(HPAs 5 anéis)	69,9	72,2	72,4	69,6	79,1	70,9	61,2	68,7	75,8	a,b	a	97,4	100,0	a,b	85,9

* a : perileno < 0,05 ng g⁻¹ * b : Σ(HPAs 5 anéis) < 0,05 ng g⁻¹

Os HPAs podem ser introduzidos no ambiente por vias antropogênicas e naturais. As naturais são atribuídas às queimadas espontâneas, biossíntese por organismos marinhos ou terrestres e rápida diagênese de precursores naturais (Laflame & Hites, 1978; Neff, 2002; Grice et al., 2009). Já a via antropogênica pode ter duas fontes principais: pirolítica, quando proveniente de queima incompleta de combustíveis fósseis, ou de biomassa, e deposição atmosférica, e petrogênica, oriunda da introdução direta ou indireta de petróleo e derivados (por exemplo, Yang et al., 2013). Os HPAs de alta massa molar são prioritariamente relacionados a fontes pirolíticas, enquanto os HPAs com baixa massa molar são comumente derivados de fontes petrogênicas (Yunker et al., 2002; Saha et al., 2009). Portanto, as concentrações de HPAs de 2 a 3 anéis obtidas nas amostras de MPS (Figura 8) evidenciam um aporte significativo de hidrocarbonetos de origem petrogênica no Complexo Estuárino de Paranaguá, enquanto o sedimento constitui um sumidouro de HPAs de origem pirolítica (4 a 6 anéis), com alguns pontos apresentando fontes mistas (Figura 7).

A análise de componentes principais (ACP) foi realizada para explicar estatisticamente a composição das matrizes MPS e sedimento pelos diferentes HPAs (Figura 9). O eixo 1 explicou mais de 80,0 % da variabilidade dos dados, sendo fortemente relacionado com os compostos alquilados e compostos de alta massa molar (4-6 anéis). Já o eixo 2 explicou 18,8% da variabilidade, estando relacionado aos HPAs de baixa massa molar (2-3 anéis). Os compostos mais pesados, como já mencionado, foram predominantes nas amostras de sedimento, enquanto que os HPAs mais leves e os compostos alquilados foram predominantes no MPS. Nas amostras de sedimento dos pontos 10, 11 e 14, as concentrações de HPAs pesados foram próximas ou abaixo do limite de detecção do método, prevalecendo a concentração dos HPAs leves e alquilados, o que explica a posição destes pontos na ACP.

Os HPAs presentes no MPS estão mais biodisponíveis para os organismos filtradores do que aqueles presentes no sedimento (Cortazar et al., 2008), e somente uma parte destes compostos irá ser degradada ou volatilizada (Tolosa et al., 2004). Estes compostos podem ser bioacumulados e biomagnificados, provocando uma série de danos à biota marinha devido aos efeitos tóxicos, como reações com DNA e proteínas, alterações na gametogênese e determinação do sexo, câncer, entre outros (Knutzen, 1995; Cortazar et al., 2008; Torres et al., 2012).

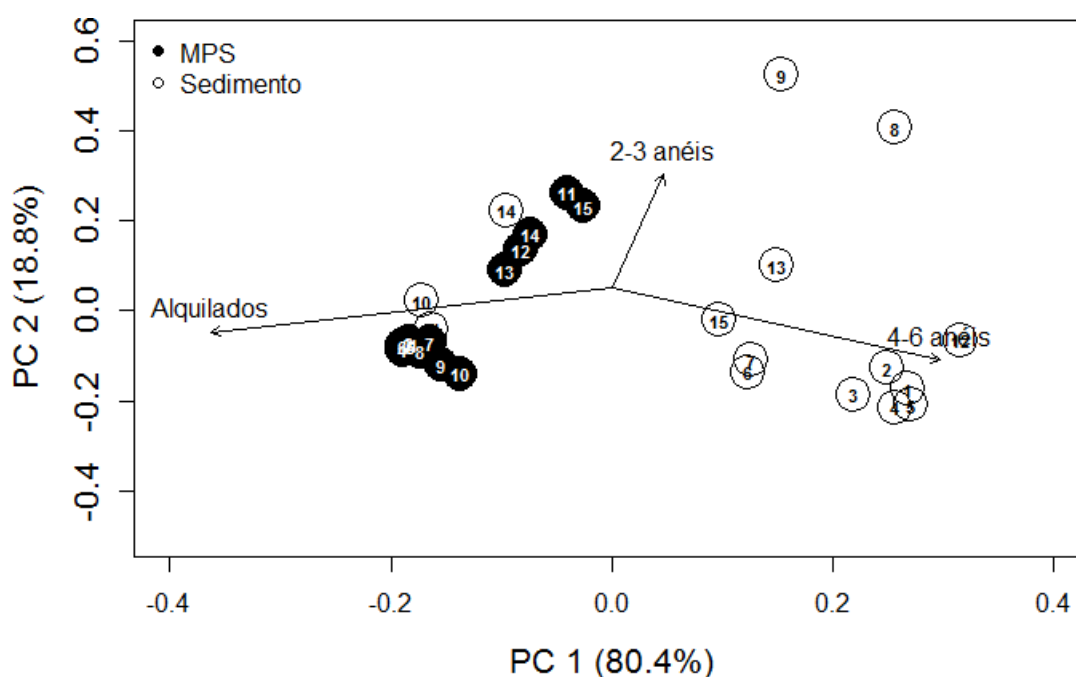


Figura 9. Gráfico da Análise de Componentes Principais a partir das concentrações de HPAs alquilados, de 2 a 3 e de 4 a 6 anéis aromáticos, nas duas matrizes ambientais (MPS e sedimento).

Os resultados das diferentes matrizes analisadas sugere que o monitoramento de áreas costeiras sujeitas à contaminação por hidrocarbonetos deve contemplar a avaliação integrada da qualidade do sedimento e também do material particulado em suspensão na coluna d'água, ou

seja, a avaliação deve incorporar as duas matrizes, em virtude da distribuição distinta dos diferentes grupos de HPAs nestes compartimentos analisados.

3.4.5. Fontes de hidrocarbonetos na região

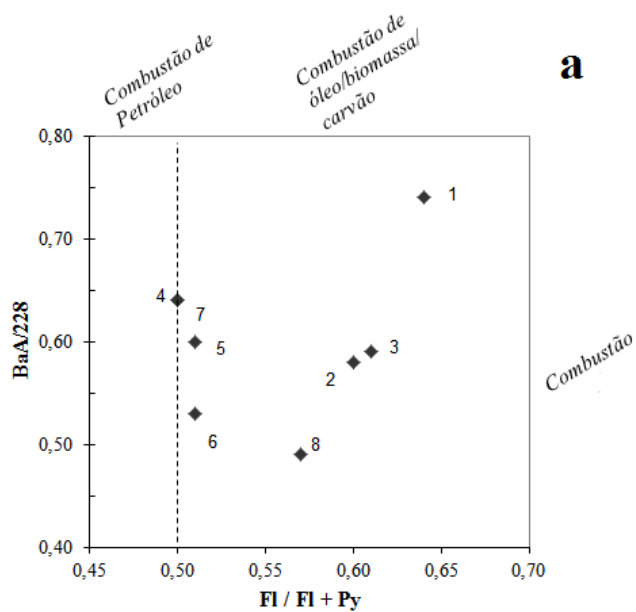
Razões diagnósticas entre HPAs de mesma massa molar ou diferentes estruturas moleculares são utilizadas para indicar mais precisamente as fontes (pirolíticas e/ou petrogênicas) destes contaminantes no ambiente (Yunker et al., 2002; Yang et al., 2013; Liu et al., 2014). A

Tabela 6 indica as razões utilizadas neste trabalho e quais as possíveis fontes de HPAs de acordo com faixas de valores estabelecidas por Yunker et al. (2002), considerando os seguintes HPAs: benzo[a]antraceno e criseno (BaA/228), indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[ghi]perileno (IP/IP+Bghi), fluoranteno e pireno (Fl/Fl+Py), fenantreno e sua série homóloga monoalquilada ($C_0/(C_0+C_1)$ -P), e antraceno e fenantreno (Ant/178).

A avaliação das razões de HPAs pôde ser feita de forma completa somente nas amostras de sedimento, já que o MPS apresentou concentrações dos compostos relacionados nas razões em níveis não detectáveis. Segundo a Figura 10, todos os pontos de sedimento para os quais foi permitido analisar estas razões indicam HPAs provenientes da combustão incompleta de material orgânico, indicando a influência das atividades industrial e portuária no ambiente estuarino em questão. Para a razão $C_0/(C_0+C_1)$ -P (Figura 8c), a maior concentração de compostos alquilados no ponto 6 (68 ng g^{-1}) em relação aos outros pontos (média de $13,3 \pm 11,3 \text{ ng g}^{-1}$), mostrou uma importante contribuição petrogênica pontual e crônica.

Tabela 6. Razões entre HPAs e faixa de valores utilizada para inferir sobre fontes de HPAs no ambiente marinho (baseado em Yunker et al., 2002).

	Introdução de Petróleo	Combustão de Petróleo e Derivados	Combustão de Biomassa e Carvão
Ant/178	< 0,10		> 0,10
Fl/Fl+Py	< 0,40	0,40 – 0,50	> 0,50
IP/IP+Bghi	< 0,20	0,20 – 0,50	> 0,50
C₀/(C₀+C₁)-P	< 0,40	0,40 – 0,50	> 0,50
	Introdução de Petróleo	Fontes Mistas	Combustão
BaA/228	< 0,20	0,20 – 0,35	> 0,35



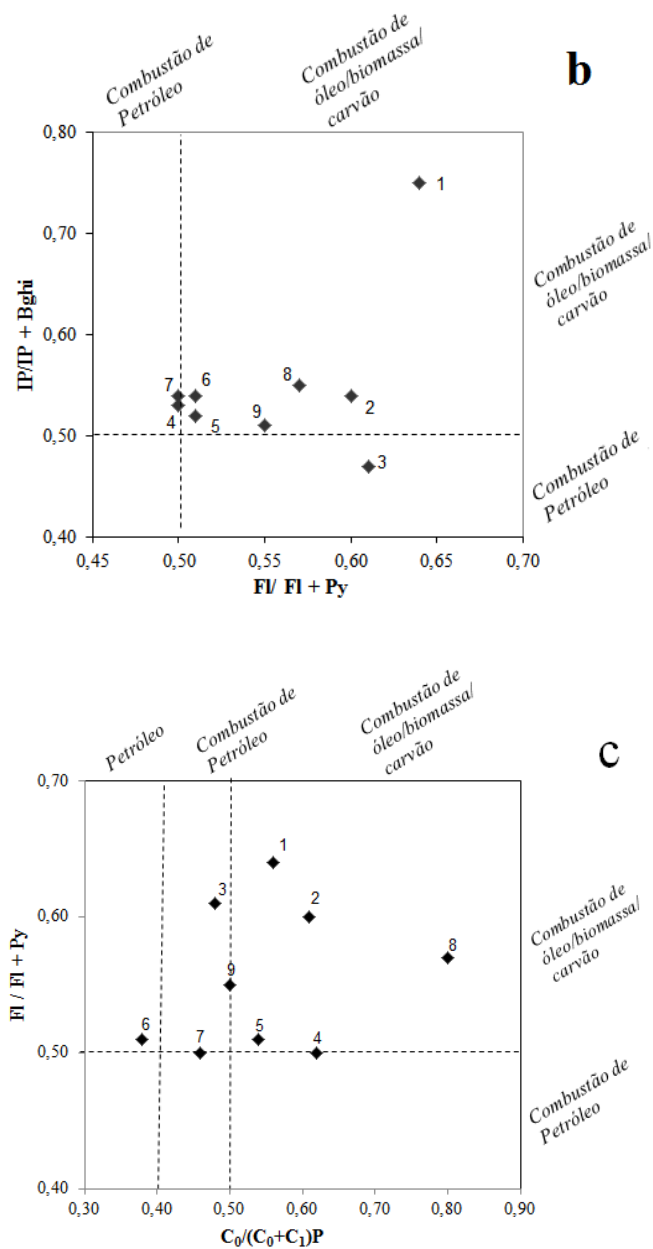


Figura 10. Razões de HPAs utilizadas para inferir fontes nos sedimentos do CEP, PR, Brasil.

As amostras de MPS exibiram majoritariamente compostos de menor massa molar, não possibilitando a aplicação das razões BaA/228, IP/IP+Bghi e FI/FI+Py, com exceção dos pontos 11 a 15, onde a razão FI/FI+Py indicou valores de 0,25 a 0,23, respectivamente, sugerindo fonte petrogênica para os HPAs, e para os pontos 10 e 15 que apresentaram valores acima de 0,60 para

a razão BaA/228, sugerindo fonte pirogênica. Entretanto, a elevada porcentagem de compostos alquilados (mais de 50%) indica que a principal fonte ainda é petrogênica, como confirmada pela razão $C_0/(C_0+C_1)$ P, para a qual foram obtidos valores entre 0,09 e 0,22 (média $0,19 \pm 0,04$) para todas as amostras de MPS. As concentrações do benzo(a)antraceno e do criseno, utilizadas no cálculo de BaA/228, são muito baixas (menos de 5% dos HPAs totais) para o MPS, o que pode gerar erros na interpretação, sendo necessário cautela na interpretação dos resultados fornecidos por este índice.

3.4.6. Avaliação do grau de contaminação para a biota

As altas concentrações de HPAs no MPS, em particular, os compostos alquilados, sugerem aporte contínuo desses compostos no ambiente. Os compostos de baixa massa molar, presentes em quantidades significativas no MPS, apresentam toxicidade aguda à biota marinha, enquanto os compostos de maior massa molar apresentam uma toxicidade crônica (Readman et al., 2002). Deste modo, apesar de não serem letais para os organismos aquáticos, a contínua entrada dos HPAs em ambientes costeiros pode promover efeitos tóxicos à longo prazo nestes ecossistemas (Hall & Oris, 1991; Knutzen, 1995).

De acordo com a NOAA (Buchmann, 1999), as concentrações de HPAs prioritários encontrados no sedimento estão abaixo dos limites estabelecidos para TEL – *Threshold Effects Level* - limite acima do qual podem existir efeitos deletérios nos organismos e PEL – *Probable Effect Level* - limite acima do qual é bem provável que existam efeitos deletérios na biota, com exceção do dibenzo[a,h]antraceno, que exibiu concentrações acima do índice TEL (6.22 ng.g^{-1}), no ponto 1 ($8,45 \text{ ng.g}^{-1}$), localizado próximo ao Porto de Antonina. Não há valores estabelecidos para MPS.

3.5. Considerações

Os resultados obtidos pelas análises de material particulado em suspensão revelaram uma contribuição petrogênica das fontes antropogênicas para o ambiente estuarino, o que não é evidenciado pelas análises de sedimento. Considerando que a legislação vigente não exige a avaliação do MPS em relação aos HPAs, o ecossistema pode estar comprometido, uma vez que os compostos aromáticos provenientes de fontes petrogênicas, que induzem toxicidade aguda aos organismos, estão sendo liberados sem qualquer monitoramento.

4. Capítulo 2 – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no material particulado em suspensão na Baía de Paranaguá, Brasil: níveis, fontes, distribuição sob duas condições climáticas distintas

4.1. Objetivos

Avaliar a variabilidade na concentração, nas fontes e na distribuição de HPAs em amostras de MPS do eixo leste-oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá em diferentes condições climáticas e oceanográficas, a fim de estudar o comportamento destes marcadores geoquímicos sob forçantes ambientais e condições meteorológicas distintas.

4.2. Hipótese

Se a maior taxa pluviométrica provoca o aumento na concentração de HPAs no MPS, por conta do arraste de compostos, então as concentrações de HPAs nas amostras coletadas no período chuvoso (março de 2013) serão maiores do que nas amostras coletadas em um período de baixa pluviosidade (setembro de 2013).

4.3. Material e Métodos

4.3.1. Amostragem

Durante maré de sizígia, foram realizadas duas coletas, uma num período historicamente considerado como chuvoso (início do outono, 28 de março de 2013, denominada campanha 1), e outra em período de baixa pluviosidade (final do inverno, 20 de setembro de 2013, denominada campanha 2), em 15 pontos ao longo do eixo leste-oeste do CEP (Figura 2). Para caracterização

das propriedades físico-químicas da coluna d'água, foram determinados parâmetros ambientais complementares como profundidade, salinidade, pH e oxigênio dissolvido (OD).

As amostras de água sub-superficial (0 – 1 m) foram coletadas e filtradas para a obtenção do MPS, seguindo o mesmo procedimento previamente descrito na seção 3.3.1 do Capítulo 1 desta Dissertação.

4.3.2. HPAs: extração e análise cromatográfica

O método de extração dos HPAs do MPS, de purificação e fracionamento dos extratos orgânicos bem como todo o procedimento instrumental de identificação e quantificação dos compostos e as condições cromatográficas foram previamente apresentados em detalhes na seção 3.3.2 do Capítulo 1 desta Dissertação.

4.3.3. Controle de qualidade

A cada série de 10 amostras foi feito um branco de extração, cujos valores dos analitos, não ocorreram em concentrações superiores a 3 vezes o limite de detecção instrumental ($\sim 0,02 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$). A recuperação dos padrões sub-rogados pode ser observada na Tabela 7.

Tabela 7. Recuperação dos padrões sub-rogados para as duas campanhas (março e setembro de 2013).

Padrões	Março/2013	Setembro/2013
naftaleno-d ₈ (PI 1)	38,7 ± 11,3%	48,5 ± 12,8%
acenafteno-d ₁₀ (PI 2)	56,5 ± 14,4%	72,0 ± 11,8%
fenantreno-d ₁₀ (PI 3)	82,0 ± 23,0%	94,3 ± 10,8%
criseno-d ₁₂ (PI 4)	77,7 ± 15,7%	73,1 ± 8,7%
perileno-d ₁₂ (PI 5)	60,5 ± 17,9%	103,7 ± 11,4%

A análise do material certificado IAEA-408 (*International Atomic Energy Agency*) apresentou recuperações entre 85 – 110% para amostras de sedimento, cuja metodologia é semelhante à empregada para a análise de MPS.

4.3.4. Parâmetros de coluna d'água

Como descrito na seção 3.3.4 do Capítulo 1 desta Dissertação, o pH da água foi determinado com o pH-metro de campo HANNA. Dados de salinidade foram obtidos através do equipamento do tipo CTD (*Conductivity, Temperature and Depth*) enquanto o oxigênio dissolvido foi medido através do método de Winkler, modificado por Grasshoff et al. (1999).

4.4. Resultados e Discussão

Os resultados dos HPAs e dos parâmetros físico-químicos referentes às campanhas amostrais realizadas constam nas Tabela 8 e Tabela 9, respectivamente. Os dados mostraram uma distinção clara dos dois períodos climáticos das campanhas amostrais. Durante a campanha 1, realizada próximo ao término do período de verão, foi observada maior temperatura da água ($24,5 \pm 0,2$) em relação à campanha 2 ($20,1 \pm 0,8$).

De um modo geral, nas duas campanhas o MPS foi obtido em maiores concentrações nos pontos mais externos do estuário, considerando todo o eixo leste-oeste da baía (Figura 11 e Figura 12). Na campanha 1, a concentração de MPS variou de 27,9 (ponto 8) a 76,0 mg L⁻¹ (ponto 12) (média = $43,2 \pm 12,5$), apresentando grande variação ao longo do estuário, conforme pode ser observado na Figura 11. Na campanha 2, foi verificada uma grande concentração de MPS no ponto 14 (116,7 mg L⁻¹), local de influência marinha, resultante de

algum evento de ressuspensão sedimentar nesta região. Para os demais pontos, o MPS variou de 22,0 (ponto 4) a 43,8 mg L⁻¹ (ponto 12) (média = 39,3 ± 21,6) (Figura 12).

4.4.1. Parâmetros físico-químicos da coluna d'água

Foram elaborados dois dendrogramas a partir dos dados físico-químicos da coluna d'água (temperatura, pH, OD e salinidade) das duas campanhas amostrais (Figura 13 e Figura 14). A região estudada foi dividida em setores segundo as características ambientais distintas (influência marinha, fluvial e zonas de mistura estuarina), considerando a similaridade de até 10%. Na campanha 1 (Figura 13), a região apresentou quatro setores, assim determinados: Zona de Influência Fluvial (pontos 1, 2, 3 e 4), Zona de Mistura Estuarina 1 (pontos 5, 6 e 7), Zona de Mistura Estuarina 2 (pontos 8, 9, 10 e 11) e Zona de Influência Marinha (pontos 12, 13, 14 e 15). Na campanha 2 (Figura 14), devido às diferentes condições hidrológicas, houve uma distribuição distinta de alguns pontos em relação a campanha anterior, assim divididos: Zona de Influência Fluvial (pontos 1 e 2), Zona de Mistura Estuarina 1 (pontos 3, 4, 5, 6, 7 e 8), Zona de Mistura Estuarina 2 (pontos 9, 10 e 11) e Zona de Influência Marinha (pontos 12, 13, 14 e 15).

Tabela 8. Coordenadas dos pontos amostrais, temperatura (Temp.; em °C), profundidade (Prof.; em m), salinidade (salin.; em UPS), pH, oxigênio dissolvido (OD; em % saturação), MPS (em mg L⁻¹), soma da concentração dos HPAs analisados (16 USEPA e e seus homólogos alquilados (HPAs) (em ng g⁻¹), soma da concentração dos 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA (16 HPAs) (em ng g⁻¹) no MPS da campanha de março de 2013.

Pontos	Latitude	Longitude	Temp.	Prof.	Salin.	pH	OD [% sat.]	MPS [mg L ⁻¹]	HPAs totais [ng g ⁻¹]	16 HPAs [ng g ⁻¹]
Campanha 1										
1	25,45 S	48,68 O	24,2	7,2	18,1	7,54	73,5	29,8	606	200
2	25,48 S	48,66 O	24,4	10,5	19,3	7,46	73,7	38,5	1370	656
3	25,48 S	48,61 O	24,2	7,6	21,2	7,82	79,7	31,0	2701	1291
4	25,47 S	48,56 O	24,4	4,8	22,4	7,90	79,7	50,1	511	65
5	25,49 S	48,56 O	24,4	9,4	23,2	7,91	84,6	30,1	899	160
6	25,47 S	48,51 O	24,4	6,8	23,8	7,95	85,2	32,2	497	68
7	25,51 S	48,48 O	24,5	1,6	24,4	7,92	75,6	47,7	865	157
8	25,49 S	48,45 O	24,5	13,8	25,3	7,98	88,7	27,9	2411	1885
9	25,54 S	48,44 O	24,3	4,0	26,3	8,12	84,5	42,4	620	129
10	25,54 S	48,39 O	24,7	1,5	28,0	8,04	87,9	53,8	6334	5073
11	25,51 S	48,39 O	24,7	11,7	27,2	8,09	91,6	37,2	530	105
12	25,47 S	48,37 O	24,6	2,4	26,2	8,08	90,7	76,0	564	90
13	25,40 S	48,34 O	24,6	13,6	26,6	8,10	92,3	50,6	477	94
14	25,50 S	48,29 O	24,7	25,9	25,9	8,01	91,1	46,3	4017	3073
15	25,55 S	48,33 O	24,7	13,2	28,1	8,12	92,0	53,7	455	94

Tabela 9. Coordenadas dos pontos amostrais, temperatura (Temp.; em °C), profundidade (Prof.; em m), salinidade (salin.; em UPS), pH, oxigênio dissolvido (OD; em % saturação), MPS (em mg L⁻¹), soma da concentração dos HPAs analisados (16 USEPA e e seus homólogos alquilados (HPAs) (em ng g⁻¹), soma da concentração dos 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA (16 HPAs) (em ng g⁻¹) no MPS da campanha de setembro de 2013.

Pontos	Latitude	Longitude	Temp.	Prof.	Salin.	pH	OD [% sat.]	MPS [mg L ⁻¹]	HPAs totais [ng g ⁻¹]	16 HPAs [ng g ⁻¹]
Campanha 2										
1	25,45 S	48,68 O	20,9	5,7	14,5	7,15	85,5	22,4	30143	4747
2	25,48 S	48,66 O	20,7	9,3	17,0	7,18	78,6	23,8	54548	7191
3	25,48 S	48,61 O	21,1	6,6	21,6	7,40	85,5	34,8	30370	4451
4	25,47 S	48,56 O	20,5	4,4	23,9	7,48	81,1	22,0	20891	2903
5	25,49 S	48,56 O	21,0	8,8	24,5	7,53	85,1	37,4	20851	2995
6	25,47 S	48,51 O	20,8	7,1	25,3	7,61	89,3	35,8	45699	5820
7	25,51 S	48,48 O	20,4	0,8	26,3	7,63	88,0	33,8	29995	4041
8	25,49 S	48,45 O	20,6	11,9	26,6	7,77	95,5	31,3	26263	3826
9	25,54 S	48,44 O	19,6	1,2	28,5	7,82	92,8	38,4	33544	5719
10	25,54 S	48,39 O	18,8	4,5	29,8	7,85	97,9	41,1	39065	4141
11	25,51 S	48,39 O	19,4	12,3	29,1	7,87	95,8	33,5	42271	5347
12	25,47 S	48,37 O	20,1	3,6	27,8	7,71	90,6	43,8	17791	2815
13	25,40 S	48,34 O	19,7	15,1	28,5	7,87	90,6	41,2	20651	2971
14	25,50 S	48,29 O	19,5	13,7	28,9	7,86	92,4	116,7	60670	4532
15	25,55 S	48,33 O	18,7	14,7	30,4	7,95	98,5	34,1	28585	3688

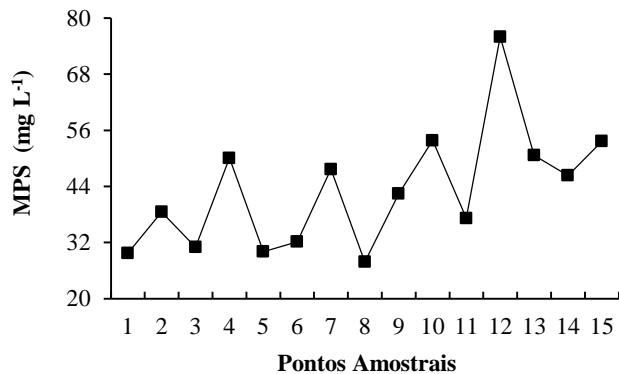


Figura 11. Concentração de MPS ao longo do estuário em março de 2013.

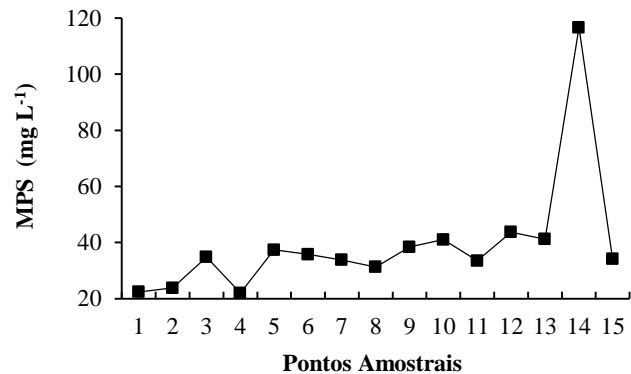


Figura 12. Concentração de MPS ao longo do estuário em setembro de 2013.

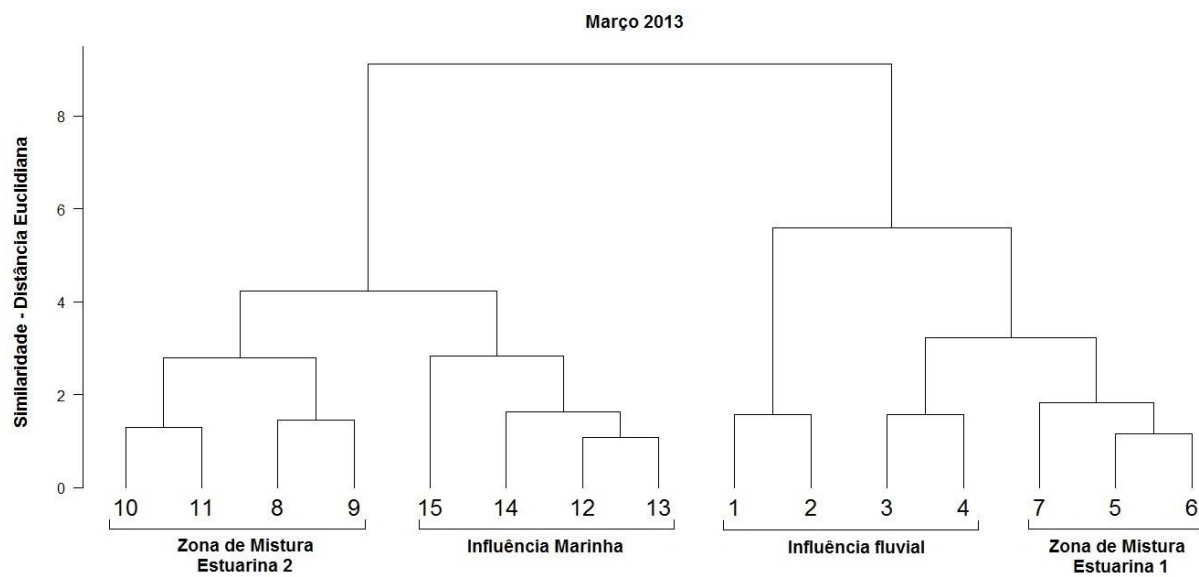


Figura 13. Dendrograma dos parâmetros hidrológicos da coluna d'água (pH, OD, salinidade e temperatura) em março de 2013 (Campanha 1).

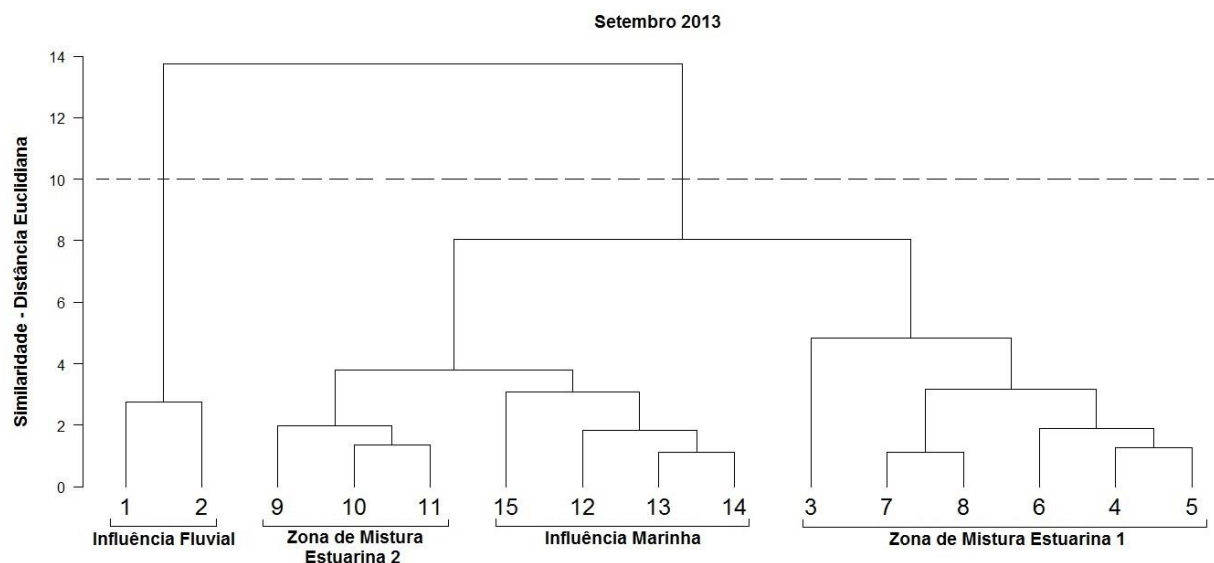


Figura 14. Dendrograma dos parâmetros hidrológicos da coluna d'água (pH, OD, salinidade e temperatura) em setembro de 2013 (Campanha 2).

Os menores valores de salinidade ($20,2 \pm 1,7$ UPS), pH ($7,70 \pm 0,09$) e OD ($4,0 \pm 0,1$ mL L⁻¹), agruparam os pontos de influência fluvial, proveniente dos rios Nhundiaquara, Faisqueira, Cachoeira e Cacatu. Nas Zonas de Mistura Estuarina, devido ao encontro das águas marinhas e fluviais nestas regiões, estes valores foram intermediários. Na Zona de Mistura Estuarina 1, houve predominância de correntes fluviais, devido aos valores relativamente mais baixos destes parâmetros (salinidade = $23,8 \pm 0,5$ UPS; pH = $7,90 \pm 0,02$; OD = $4,2 \pm 0,2$ mL L⁻¹) em comparação à Zona de Mistura Estuarina 2, que recebeu maior contribuição marinha, evidenciada principalmente pela maior salinidade ($26,7 \pm 1,0$ UPS) e demais parâmetros (pH = $8,10 \pm 0,05$; OD = $4,4 \pm 0,1$ mL L⁻¹). No setor de influência marinha, altos valores de salinidade ($26,7 \pm 0,8$), pH ($8,10 \pm 0,04$) e OD ($4,5 \pm 0,02$ mL L⁻¹) foram observados.

Durante a campanha 2, os pontos de influência fluvial apresentaram os menores valores de salinidade ($15,7 \pm 1,2$ UPS), pH ($7,20 \pm 0,02$) e OD ($4,7 \pm 0,2$ mL L⁻¹). Apesar de ter

apresentado valores relativamente variados em relação à salinidade (de 23,9 a 26,6), a análise de *cluster* agrupou os pontos da Zona de Mistura 1, provavelmente devido ao pH ($7,60 \pm 0,10$) e ao OD ($4,8 \pm 0,2 \text{ mL L}^{-1}$). Na Zona de Mistura 2, com maior contribuição marinha, a salinidade ($29,1 \pm 0,5 \text{ UPS}$), o pH ($7,80 \pm 0,02$) e OD ($5,2 \pm 0,1 \text{ mL L}^{-1}$) apresentaram valores mais próximos daqueles encontrados no setor de influência marinha (salinidade = $28,9 \pm 0,9$; pH = $7,80 \pm 0,08$; OD = $5,0 \pm 0,2 \text{ mL L}^{-1}$).

4.4.2. Concentrações de HPAs e distribuição espacial e por campanha

Na campanha 1, as concentrações de HPAs variaram de 455 a 6334 ng.g^{-1} (média = 15242 ± 1639), apresentando uma distribuição heterogênea entre os pontos amostrais (Figura 15). Na campanha 2, foram observadas concentrações de HPAs relativamente mais elevadas que na campanha 1, dentro da faixa de 17791 a 60670 ng.g^{-1} (média = 33423 ± 12325), também com grande variação entre os pontos de coleta (Figura 16).

Segundo dados fornecidos pelo Instituto das Águas do Paraná, a pluviometria média do mês de março de 2013, em estações localizadas próximas aos pontos de coleta, foi de 260,8 mm, enquanto que para setembro de 2013, foi de 165,0 mm (63% menor). Logo, de um modo geral, a maior taxa pluviométrica não poderia explicar os maiores valores de HPAs encontrados em setembro de 2013.

Entretanto, se for considerado o total pluviométrico apenas nos três dias que antecederam as coletas (Figura 17), nota-se que a pluviosidade foi maior antes da campanha 2 (48,3 mm), realizada no período historicamente considerado seco, do que antes da campanha 1 (26,2 mm). Uma vez que o tempo de residência da água na baía é de 3,49 dias (Marone et al., 2007), os HPAs de origem urbana, como de resíduos sólidos e de efluentes, comumente despejados em

galerias fluviais, além daqueles provenientes da deposição atmosférica, podem ter sido arrastados para o estuário, adsorvidos ao material particulado, e permanecido na baía, resultando nos altos valores de concentração verificados nas amostras da campanha 2. Os valores de pluviometria de todo o mês de setembro até o dia 16 são bem baixos (média de $6,7 \text{ mm} \pm 2,6$ entre as estações pluviométricas), sendo uma evidência de que os HPAs podem ter sido acumulados durante o mês de setembro, e arrastados para o estuário pelas chuvas dos três dias anteriores ao dia da coleta. Além disso, as menores concentrações encontradas durante a campanha 1 podem estar relacionadas aos processos de degradação química e fotoquímica dos HPAs alquilados, que são potencializados nos primeiros meses do ano devido a alta intensidade de luz solar e elevadas temperaturas (Neves, 2002).

Na campanha 1, os maiores valores de HPAs foram detectados nos pontos 10 (6334 ng.g^{-1}) e 14 (4017 ng.g^{-1}). O ponto 10 (Figura 2) está localizado na saída do Canal da Cotinga, onde há grande fluxo de embarcações, e recebe uma contribuição significativa de material terrígeno e antrópico proveniente de rios que ali deságuam (Rio Itiberê, dos Correias, dos Almeida, Guaraguaçu e Maciel) (Abreu-Motta et al., 2014). Portanto, a alta concentração dos compostos avaliados pode estar relacionada a estes fatores. No ponto 14, foram detectadas grandes concentrações de HPAs nas duas coletas realizadas (campanha 2: 60671 ng g^{-1}). Neste local (Figura 2), ocorre um aumento da área de seção do canal, o que reduz o fluxo das correntes de água, acumulando o MPS, associado aos HPAs, na coluna d'água ao invés da sua deposição.

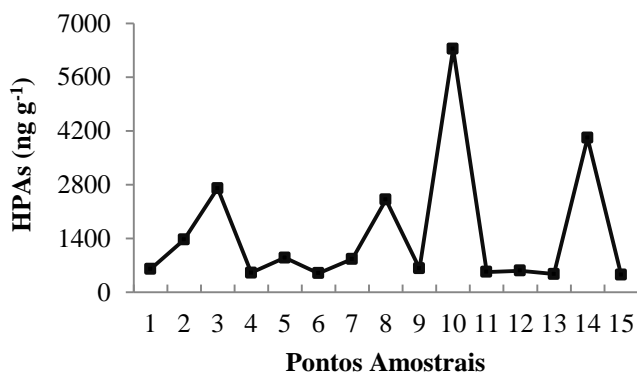


Figura 15. Variação da concentração de HPAs ao longo do estuário, em março de 2013.

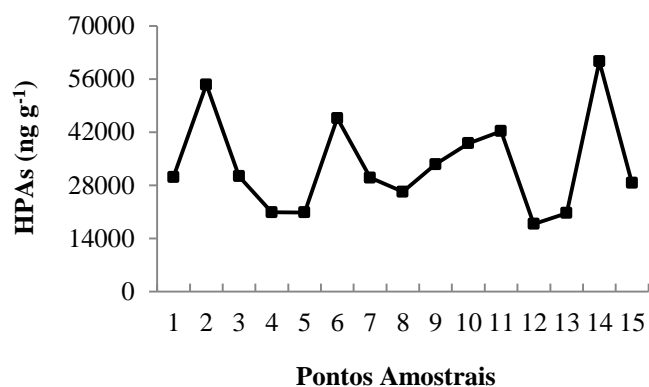


Figura 16. Variação da concentração de HPAs ao longo do estuário, em setembro de 2013.

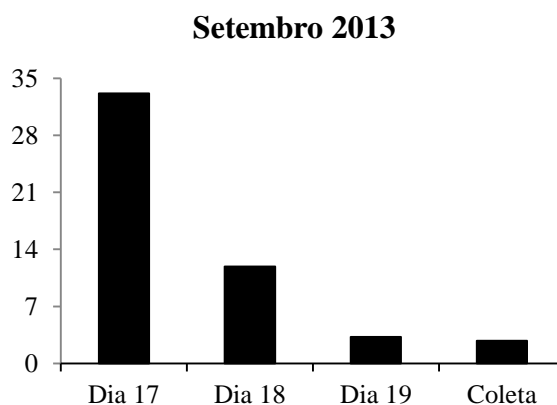
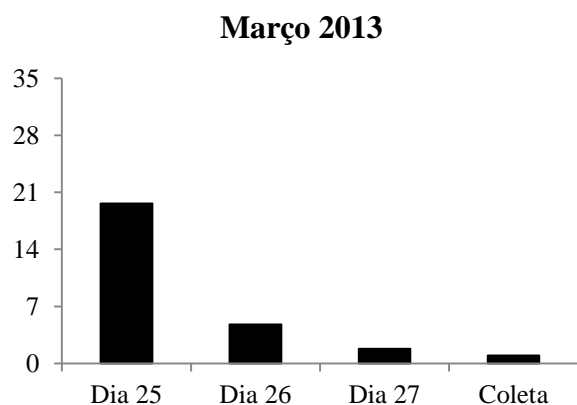


Figura 17. Precipitação (em mm) nos 3 dias anteriores às coletas.

Na campanha 2, é importante ressaltar a abundância de MPS ($116,7 \text{ mg L}^{-1}$) no ponto 14, o que contribuiu para a alta concentração de HPAs detectados. Ainda, o ponto 2 se destacou quanto à concentração dos compostos em questão, alcançando 54548 ng g^{-1} , oriundos das influências antrópicas e portuárias de Antonina, cidade próxima ao local de amostragem.

4.4.3 Comparação com níveis de HPAs em outras regiões

Segundo a Tabela 10, as concentrações dos 16 HPAs (USEPA) detectadas na campanha 1 estão, acima do encontrado no Estuário do Rio Pearl (Li et al., 2014), uma das áreas mais economicamente desenvolvidas da China, e na Baía de Guaratuba, no Brasil (Dauner et al., 2016). Estes resultados estão da mesma ordem de grandeza do encontrado em regiões industrializadas chinesas, como Baía Quanzhou e Rio Jinjiang (Yang et al., 2013), e abaixo dos valores observados por N. Qin et al. (2014), no Lago Chaohu (China).

Comparado ao encontrado em áreas prístinas ou pouco degradadas, como em Potter Cove, Antártica (Curtosi et al., 2009), os valores da campanha 2 estão até 21 vezes acima do detectado por estes autores. As maiores concentrações de HPAs nesta campanha estão na mesma ordem de grandeza do encontrado por N. Qin et al. (2014), no Lago Chaohu (China), e abaixo das maiores concentrações detectadas por Guo et al. (2007), no Rio Daliao, China, e por Qiao et al. (2008), no Lago Taihu, localizado em uma cidade chinesa com população aproximada de 1 milhão de pessoas.

4.4.4. Distribuição dos HPAs individuais nas amostras e fontes dos hidrocarbonetos

Para as amostras da campanha 1, os HPAs de 2 a 3 anéis foram dominantes nos pontos 8, 10 e 14 (Figura 18 e Figura 19). Entre todos os pontos, o composto mais abundante foi o naftaleno, que variou de 63 a 3807 ng g⁻¹ (média = 730 ± 1147), seguido do fenantreno, de 47 a 420 ng.g⁻¹ (média = 129 ± 106). Segundo Tolosa et al. (1996), resíduos de derivados de petróleo contém altas concentrações de HPAs de baixa massa molar, principalmente naftaleno e fenantreno. Os HPAs alquilados, também relacionados aos derivados de petróleo, foram predominantes na maioria das amostras (Figura 18).

Tabela 10. Faixas de concentração do somatório dos 16 HPAs prioritários (USEPA) no material particulado em suspensão e no sedimento em diversas regiões do planeta.

Local	Concentração de HPAs (MPS)	Referência
Rio Daliao (China) *	318 – 238519 ng g ⁻¹	Guo et al., 2007
Lago Taihu (China)*	3369,6 – 7531,1 ng g ⁻¹	Qiao et al., 2008
Potter Cove (Antártica)	29,4 – 277,5 ng g ⁻¹	Curtosi et al., 2009
Laguna Manguaba (Brasil) *	454 – 1078 ng g ⁻¹	
Laguna Mundaú (Brasil)	244 – 1243 ng g ⁻¹	Maioli et al., 2011
Rio Paraíba do Sul (Brasil) *	170 – 1814 ng g ⁻¹	
Rio Sarno (Itália)*	6,1 – 778,9 ng L ⁻¹	Montuori e Triassi, 2012
Mar do Japão	7,4 – 10,2 ng L ⁻¹	Chizhova et al., 2013
Baía Quanzhou e Rio Jinjiang (China) *	144,0 – 217,2 ng L ⁻¹	Yang et al., 2013
Lago Chaohu (China)*	59,4 – 652,0 ng L ⁻¹	N.Qin et al., 2014
Rio Dongjiang (China)*	8,7 – 98,2 ng L ⁻¹	Li et al., 2014
Rio Pearl (China)*	19,5 – 81,3 ng L ⁻¹	Li et al., 2014
Baía de Guaratuba (Brasil)*	48,5 – 3019,7 ng.g ⁻¹	Dauner et al., 2016
	03/2013: 64,6 – 5073,1 ng.g ⁻¹	
Complexo Estuarino de Paranaguá (Brasil)*	2,9 – 292,4 ng.L ⁻¹ 09/2013: 2815 – 5820 ng.g ⁻¹ 64 – 529 ng.L ⁻¹	Este estudo

*: região industrializada

Na campanha 2, foram detectadas altas concentrações de HPAs alquilados ($28808 \pm 11416 \text{ ng g}^{-1}$) em quantidades muito superiores aos HPAs não substituídos ($4346 \pm 1220 \text{ ng g}^{-1}$) (Figura 20, Figura 21, 23). As elevadíssimas concentrações de alquilados pode indicar uma introdução direta de petróleo e/ou derivados na baía, podendo estar relacionada a algum acidente envolvendo embarcações no transporte destas substâncias, entretanto, não foram encontrados dados a respeito deste possível evento.

Os HPAs de 4 a 6 anéis, relacionados à produtos de combustão, variaram de 318 a 4223 ng g^{-1} , sendo o pireno, o composto mais relevante ($1774 \pm 733 \text{ ng.g}^{-1}$), enquanto que os HPAs de 2 a 3 anéis variaram de 840 a 4215 ng.g^{-1} , com o fenantreno sendo o mais abundante ($1495 \pm 636 \text{ ng.g}^{-1}$). Na Figura 21, observa-se o predomínio de HPAs de 4 a 6 anéis, em relação aos HPAs de menor massa molar, indicando compostos provenientes de processos de combustão de material orgânico.

Na campanha 2, o perileno foi detectado apenas no ponto 14 (23 ng.g^{-1}), com a porcentagem sobre a soma dos HPAs penta-aromáticos igual 17,7%, indicando fonte natural deste composto (Baumard et al., 1998).

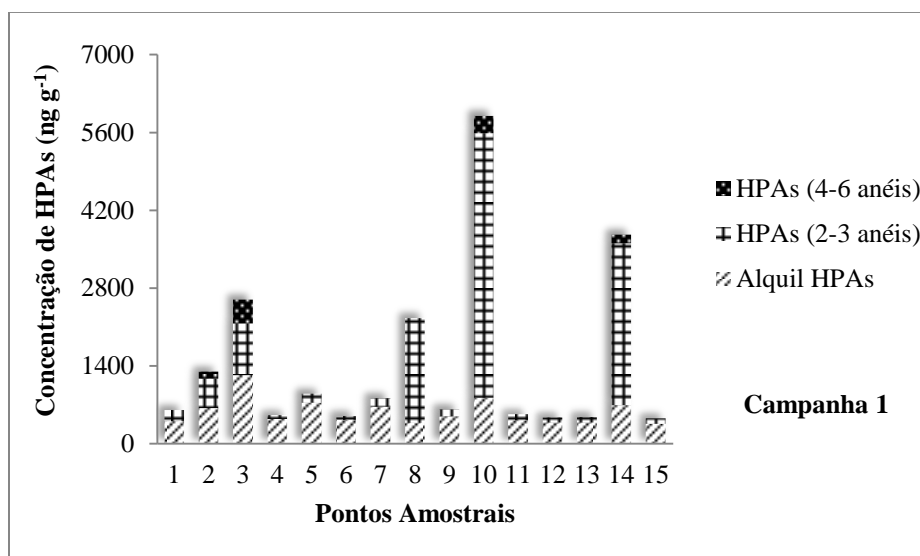


Figura 18. Composição das amostras de março de 2013, com relação aos HPAs alquilados, HPAs de 2 a 3 anéis e HPAs de 4 a 6 anéis aromáticos.

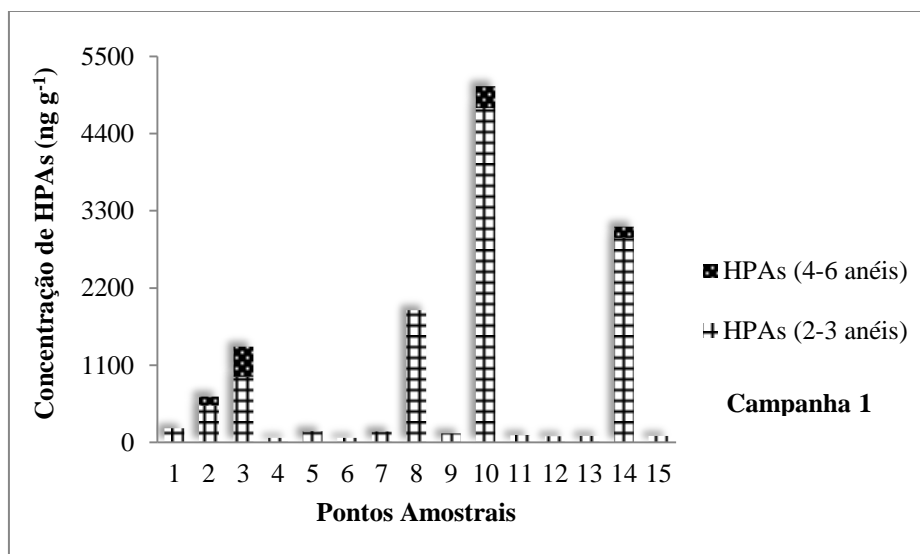


Figura 19. Composição das amostras de março de 2013, com relação HPAs de 2 a 3 anéis e HPAs de 4 a 6 anéis aromáticos.

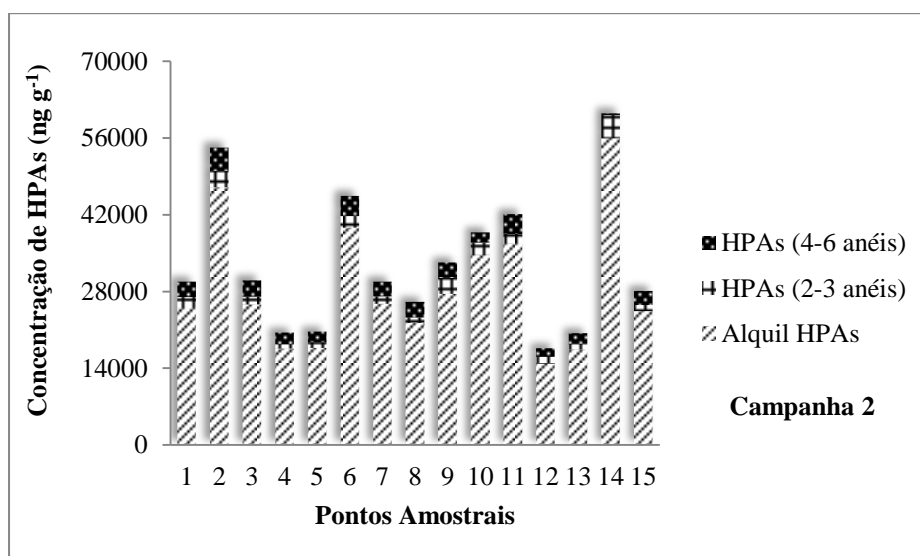


Figura 20. Composição das amostras de setembro de 2013, com relação aos HPAs alquilados, HPAs de 2 a 3 anéis e HPAs de 4 a 6 anéis aromáticos.

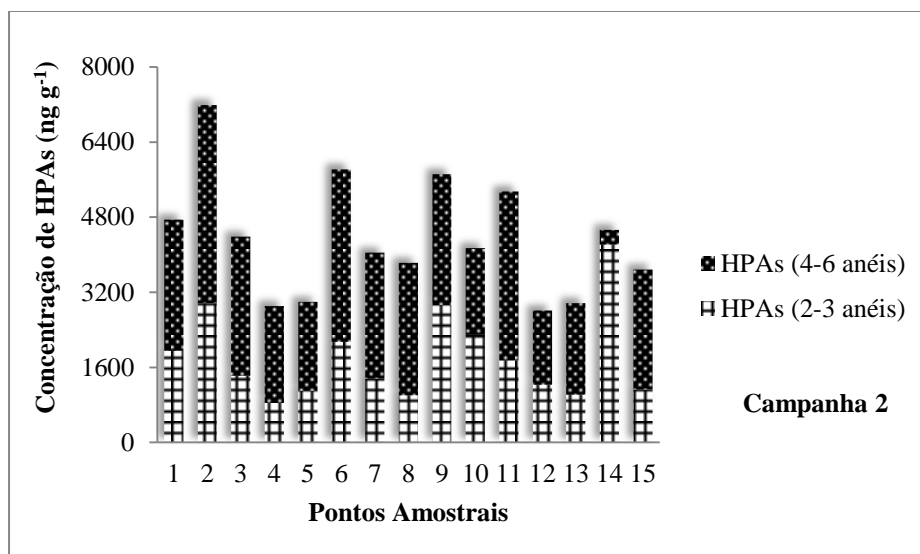


Figura 21. Composição das amostras de setembro de 2013, com relação aos HPAs de 2 a 3 anéis e HPAs de 4 a 6 anéis aromáticos.

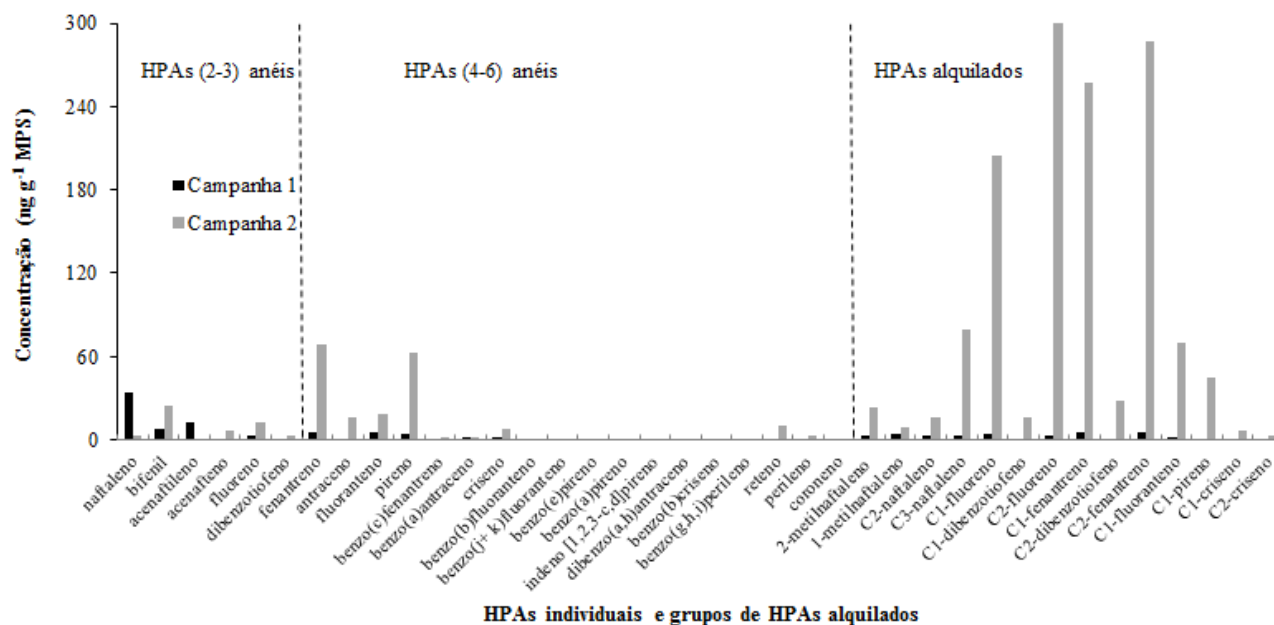


Figura 22. Concentração de cada HPA referente às campanhas 1 (março/2013) e 2 (setembro/2013).

Para avaliar as fontes (pirolíticas e/ou petrogênicas) destes compostos com maior exatidão foram utilizadas as razões diagnósticas entre HPAs propostas por Yunker et al. (2002), apresentadas na seção 3.4.5 do Capítulo 1 desta dissertação (

Tabela 6).

Para as amostras da campanha 1, foi possível obter os valores referentes às razões benzo[a]antraceno e criseno (BaA/228), fluoranteno e pireno (Fl/Fl+Py) e fenantreno e sua série homóloga alquilada ($C_0/(C_0+C_1)$ -P), considerando as amostras onde estes compostos foram detectados em concentrações significativas.

A razão BaA/228 foi calculada apenas para a amostra do ponto 3, cujo valor foi 0,46, indicando que os HPAs neste ponto são provenientes predominantemente de resíduos de combustão. Segundo a Figura 23, para os pontos 2, 3, 10 e 14, a fonte dos HPAs é pirolítica, evidenciada pelos valores da razão Fl/ Fl +Py e da ($C_0/(C_0+C_1)$ -P), que indicou combustão de biomassa para os pontos 10 e 14, e combustão de petróleo para os pontos 2 e 3. A Figura 24 ilustra os valores da razão ($C_0/(C_0+C_1)$ -P) obtidos em todos os pontos, ressaltando a contribuição da queima de óleo, biomassa e carvão para os pontos 8, 10, 12 e 14, combustão de petróleo e derivados nos pontos 2, 3, 4 e 6, e introdução direta de petróleo e derivados nos pontos 1, 5, 7, 9, 11, 13, 15. As cidades de Paranaguá e Antonina recebem intensa contribuição pirolítica e petrogênia devido às atividades portuária e urbana e ao tráfego de embarcações, o que justifica as diferentes fontes de HPAs nos pontos amostrais.

Para a campanha 2, foi possível calcular as razões diagnósticas antraceno e fenantreno (Ant/178), benzo[a]antraceno e criseno (BaA/228), fluoranteno e pireno (Fl/Fl+Py) e fenantreno e sua série homóloga alquilada ($C_0/(C_0+C_1)$ -P).

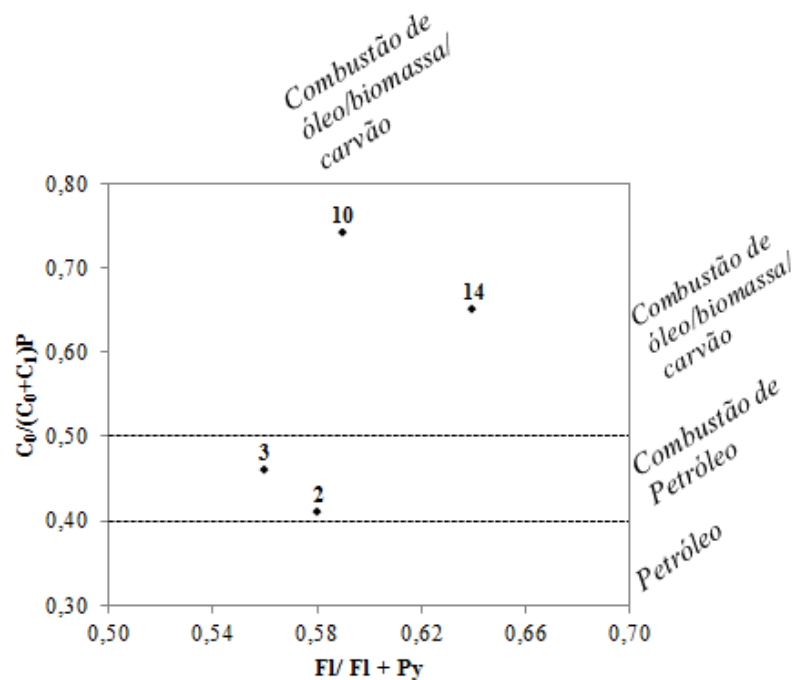


Figura 23. Razões $(C_0/(C_0+C_1)-P)$ versus $FI/ FI + Py$ utilizadas para inferir fontes de HPAs coleta de março de 2013.

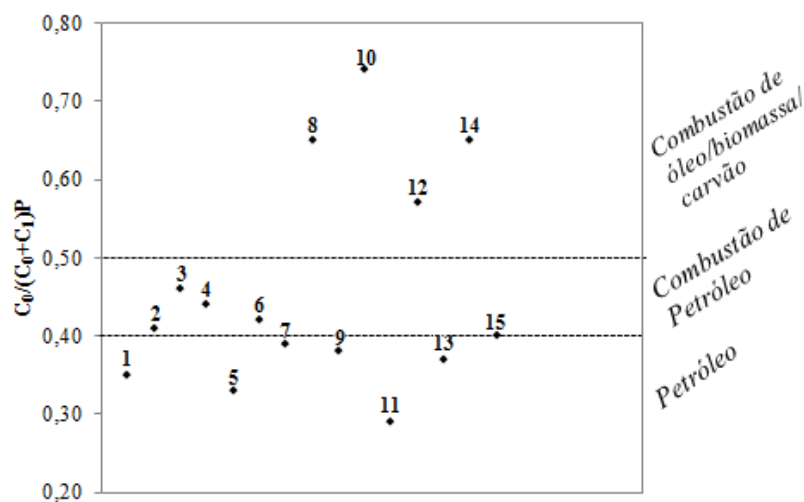


Figura 24. Razão $(C_0/(C_0+C_1)-P)$ utilizada para inferir fontes de HPAs (coleta de março de 2013).

A razão $(C_0/(C_0+C_1)-P)$ indicou contribuição petrogênica para todas as amostras de HPAs. Segundo a Figura 25, todas as amostras estiveram relacionadas com introdução direta de petróleo e derivados, com exceção do ponto 14, cuja razão $FI/ FI + Py$ indicou combustão de

petróleo. A Figura 26 ilustra a razão Ant/178, que indicou que os HPAs do ponto 9 estão relacionados a processos de combustão. Da mesma forma, a razão BaA/228 indicou contribuição pirolítica para os pontos 3, 13 e 15 (Figura 27). Entretanto, ainda pode-se inferir que a fonte dos compostos nas amostras da campanha 2 é basicamente oriunda de óleos crus e derivados de petróleo, devido à elevada predominância de compostos alquilados (Figura 22). Estas altas concentrações sugerem também aporte contínuo de contaminantes, uma vez que estes compostos mais leves são mais rapidamente degradados (Tolosa et al., 2004) e ainda estão em quantidades elevadas. É importante ressaltar que estes HPAs apresentam toxicidade aguda aos organismos marinhos (Readman et al., 2002), e que possivelmente já estejam causando efeitos tóxicos na biota.

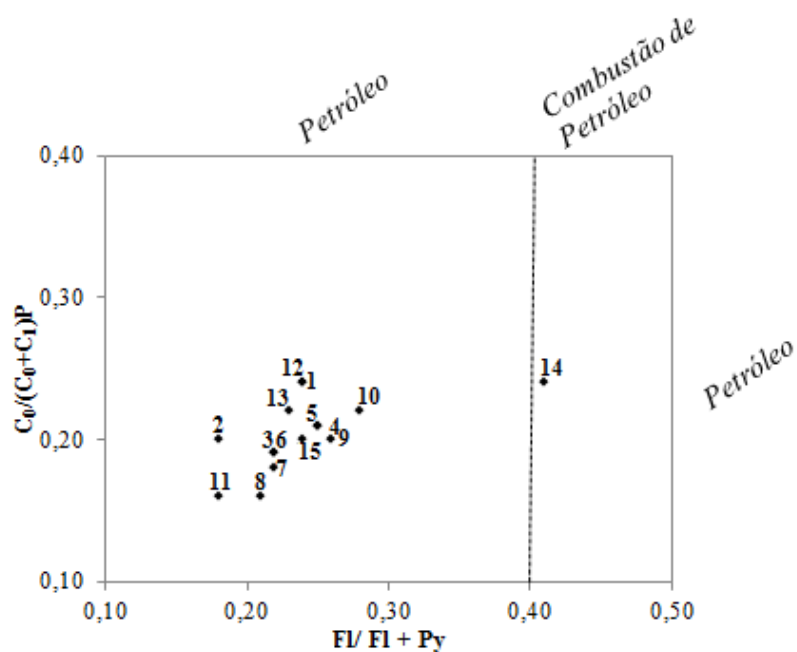


Figura 25. Razões $(C_0/(C_0+C_1)-P)$ versus $FI/ FI + Py$ utilizadas para inferir fontes de HPAs (coleta de setembro/2013).

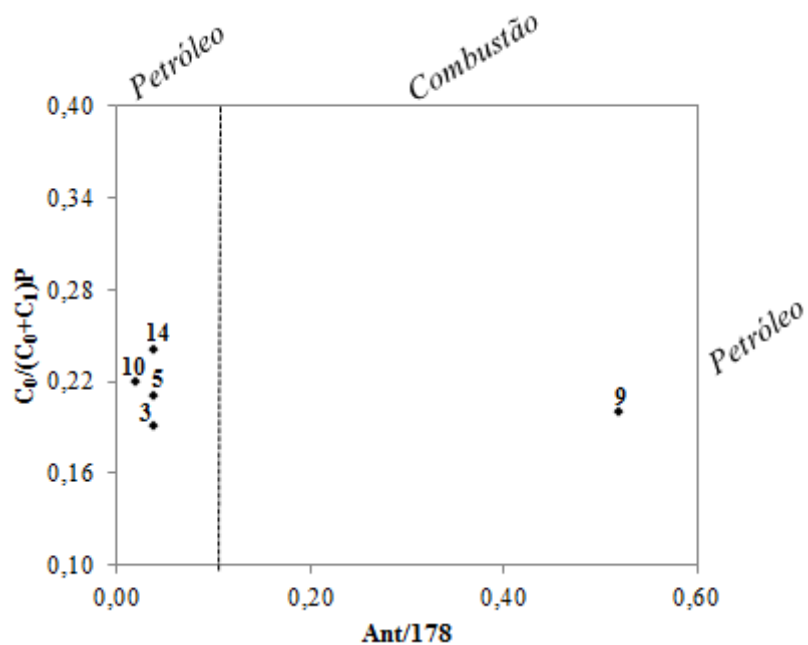


Figura 26. Razões $(C_0/(C_0+C_1)-P)$ versus $Ant/178$ utilizadas para inferir fontes de HPAs (coleta de setembro/2013).

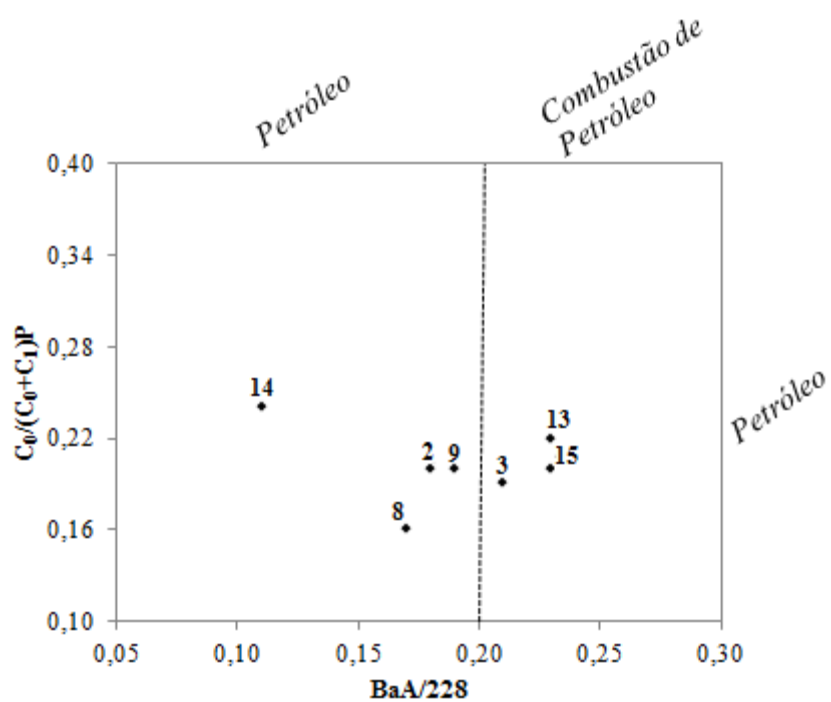


Figura 27. Razões $(C_0/(C_0+C_1)-P)$ versus $BaA/228$ utilizadas para inferir fontes de HPAs (coleta de setembro/2013).

4.5. Considerações

A concentração de compostos alquilados, oriundos de fontes petrogênicas, na campanha 2, mereceu destaque neste capítulo. Supostamente este fato está relacionado a algum acidente com embarcações não documentado, uma vez que estas concentrações não foram encontradas em estudos prévios no país.

Os resultados deste capítulo também sugerem que o aporte de HPAs é significativo quando a taxa pluviométrica aumenta. Entretanto, por terem sido realizadas somente duas coletas, uma em cada período climático, e sob condições pluviométricas anormais ao período, as discussões foram limitadas, com resultados pouco conclusivos quanto ao real comportamento dos HPAs em estações distintas, sugerindo que os novos estudos contemplem mais campanhas amostrais num curto intervalo de tempo, além de campanhas anuais, a fim de verificar se há um padrão que se repete anualmente.

5. Conclusões

Este estudo foi pioneiro no país a mostrar a avaliação da distribuição de HPAs entre duas matrizes ambientais, material particulado em suspensão na coluna d'água e sedimento de fundo, ao longo do eixo leste-oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá, PR, Brasil. Além deste enfoque, no mesmo estuário foram avaliadas as concentrações e a distribuição de HPAs sob condições climáticas e oceanográficas distintas.

A análise da composição das matrizes ambientais derrubou a primeira hipótese proposta, ou seja, apesar da atividade portuária ser predominante no CEP, os compostos de baixa massa molar que indicam fonte petrogênica, como o petróleo e seus derivados oriundos das embarcações, foram encontrados majoritariamente no MPS. Em contraste, HPAs de alta massa molar, associados à contribuição pirolítica, derivada do uso de combustíveis fósseis nas atividades humanas desenvolvidas na baía, foram detectados em maiores quantidades no sedimento de fundo.

Desta forma, este estudo mostrou a necessidade de avaliação integrada de HPAs, pois no MPS foi detectado um importante componente de contaminação petrogênica, o qual não foi evidenciado pela análise do sedimento de fundo. Os resultados deste estudo sugerem que o monitoramento da qualidade ambiental em áreas portuárias deve considerar não somente a matriz sedimento, como indicado pela legislação brasileira e de diversos países, mas também a avaliação do material particulado em suspensão na coluna d'água, que pode conter outros compostos com efeitos deletérios à saúde humana, e do ecossistema marinho como um todo.

A avaliação das concentrações e distribuição dos HPAs no Complexo Estuarino de Paranaguá sob diferentes condições climáticas sugere que a segunda hipótese proposta foi

derrubada, uma vez que a concentração de HPAs foi muito maior no período de baixa pluviosidade (setembro) do que no período chuvoso (março), evidenciando a influência das condições meteorológicas diversas. Entretanto, é difícil afirmar que apenas as condições ambientais distintas nas duas campanhas sejam responsáveis pelas grandes variações de concentração (da ordem de 9 a 45 vezes) nas amostras coletadas em março e setembro/2013. Houve intensa precipitação nos dias que antecederam a campanha 2, o que pode ser um dos motivos das altas concentrações nesta coleta, já que os HPAs acumulados em todo o mês de setembro podem ter sido introduzidos no ambiente na ocasião das chuvas, por drenagem continental e precipitação de HPAs atmosféricos. Além disso, reações químicas de degradação e fotodegradação são mais severas nos primeiros meses do ano devido às altas temperaturas e taxas de intensidade solar, reduzindo a concentração dos compostos nesta época.

Sugere-se que mais estudos sejam realizados a respeito desta diferenciação da distribuição dos compostos em relação às condições climáticas, buscando mais amostragens dentro de um período de condições meteorológicas e oceanográficas semelhantes, a fim de verificar a variabilidade temporal numa escala de tempo menor do que aquela analisada neste trabalho.

6. Referências

- Abreu-Motta, M. A., Moura Barboza, C. A., Bicego, M. C., Martins, C. C. 2014. Sedimentary biomarkers along a contamination gradient in a human-impacted sub-estuary in Southern Brazil: A multi-parameter approach based on spatial and seasonal variability. *Chemosphere* (Oxford), 103, 156-163.
- Angulo, R. J., Soares, C. R., Marone, E., Souza, M. C., Odreski, L.L.R., Noernberg, M. A. 2006. Paraná. In: Muehe, D. Erosão e progradação do litoral brasileiro. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, p. 347-400.
- Bakhtiari, A.R., Zakaria, M.P., Yaziz, M.I., Lajis, M.N.H., Bi, X., 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in suspended particulate matter and sediments from the Langat River, Peninsular Malaysia. *Environmental Asia*, 2, 1–10.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., 1998. PAHs in Arcachon Bay, France: origin and biomonitoring with caged organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 36, 577–586.
- Bouloubassi, I., Saliot, A., 1993. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta*, 16(2), 145-161.
- Branco, J. C. 2004. Alterações morfológicas na foz do Rio Cachoeira, estado do Paraná, com base na análise de evolução das unidades de planície de maré. Dissertação de Mestrado. Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 81p.

- Buchmann, M. F., 1999. NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA HAZMAT Report 99-1, Seattle WA, Coastal Protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 12p.
- Cerniglia, C.E., 1992. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation*, 3, 351-368.
- Chen, B., Xuan, X., Zhu, L., Wang, J., Gao, Y., Yang, K., Shen, X., Lou, B., 2004. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China. *Water Research*, 38, 3558–3568.
- Chizhova, T., Hayakawa, K., Tishchenko, P., Nakase, H., Koudryashova, Y., 2013. Distribution of PAHs in the northwestern part of the Japan Sea. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 86-87, 19–24.
- Cortazar, E., Bartolomé, L., Arrasate, S., Usobiaga, A., Raposo, J.C., Zuloaga, O., Etxebarria, N., 2008. Distribution and bioaccumulation of PAHs in the UNESCO protected natural reserve of Urdaibai, Bay of Biscay. *Chemosphere*, 72, 1467-1474.
- Countway, R.E., Dickhut, R.M., Canuel, E.A., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary. *Organic Geochemistry*, 34, 209–224.
- Curtosi, A., Pelletier, E., Vodopivec, C.L., Mac Cormack, W.P., 2009. Distribution of PAHs in the water column, sediments and biota of Potter Cove, South Shetland Islands, Antarctica. *Antarctic Science*, 21, 329–339.
- Dauner, A. L. L., Hernández, E. A., Maccormack, W. P., Martins, C. C., 2015b. Molecular characterisation of anthropogenic sources of sedimentary organic matter from Potter Cove, King George Island, Antarctica. *Science of the Total Environment*, 502, 408-416.

- Dauner, A.L.L., Lourenço, R.A.; Martins, C.C. 2016. Effect of seasonal population fluctuation in the temporal and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a subtropical estuary. *Environmental Technology & Innovation*, 5, 41-51.
- Delgado-Saborit, J.M., Alam, M.S., Godri Pollitt, K.J., Stark, C., Harrison, R.M., 2013. Analysis of atmospheric concentrations of quinones and polycyclic aromatic hydrocarbons in vapour and particulate phases. *Atmospheric Environment*, 77, 974–982.
- Denoux, G. J., Gardinali, P., Wade, T. L. 1998. Quantitative determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by gas chromatography/mass spectrometry - selected ion monitoring (SIM) mode. NOAA TECHNICAL MEMORANDUM NOS ORCA 130, 129-139.
- Google Maps. 2014. Disponível em: <https://www.google.com.br/maps>. Acessado em 26 de junho de 2014.
- Grasshoff, K., Ehrhardt, M., Kremling, K., 1999. *Methods of Seawater Analysis*. Verlag Chemie, Weinheim, 419p.
- Grice, K., Lu, H., Atahan, P., Asif, M., Hallmann, C., Greenwood, P., Maslen, E., Tulipani, S., Williford, K., Dodson, J., 2009. New insights into the origin of perylene in geological samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 6531–6543.
- Guo, W., He, M., Yang, Z., Lin, C., Quan, X., Wang, H., 2007. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China. *Chemosphere*, 68, 93–104.
- Hall, A.T., Oris, J.T., 1991. Anthracene reduces reproductive potential and is maternally transferred during long-term exposure in fathead minnows. *Aquatic Toxicology*, 19, 249–264.

- Hostettler, F.D., Pereira, W.E., Kvenvolden, K.A., Van Green, A., Luoma, S.N., Fuller, C.C., Anima, R., 1999. A record of hydrocarbon input to San Francisco Bay as traced by biomarkers profiles in surface sediment and sediment cores. *Marine Chemistry*, 64, 115-127.
- IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). 2013. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/link.php?uf=pr>. Acessado em 13 de junho de 2014.
- ITOPF (International Tanker Owners Pollution Federation). 2014. Disponível em: http://www.itopf.com/fileadmin/data/Documents/Country_Profiles/BRAZIL.pdf. Acessado em 10 de dezembro de 2015.
- Knoppers, B. A., Brandini, F. P, Thamm, C. A., 1987. Ecological studies in the bay of Paranaguá II. Some physical and chemical characteristics. *Nerítica*, 2, 1-36.
- Knutzen, J., 1995. Effects on marine organisms from polycyclic aromatic hydrocarbons and other constituents of waste water from aluminium smelters with examples from Norway. *Science of the Total Environment*, 163, 107-122.
- Laflame, R.E., Hites, R.A., 1978. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 289–303.
- Lamour, M.R., Angulo, R.J., Soares, C.R., 2007. Bathymetric evolution of critical silting sectors on Galheta Channel, access way to Paranaguá Port, Paraná State - Brazil. *Journal of Coastal Research*, 23, 49-58.
- Lamour, M.R., Soares, C.R., 2007. Variation of particle size characteristics of the bottom sediments of the fairway to the Harbors of Paranaguá Bay. In: Boldrini, E.B, Soares, C.R, Paula, E.V. *Dredging Port in Brazil: Licensing and Environmental Monitoring*. Antonina: ADEMADAN/UNIBEM/SEMA/Governo do Estado do Paraná. 244-252.

- Lamour, M.R., Soares, C.R., Carrilho, J.C., 2004. Maps of textural parameters from the bottom sediments of the Paranaguá Estuarine Complex - PR. *Boletim Paranaense de Geociências*, 55, 77-82.
- Lamour, MR, 2007. Morphodynamics sedimentary at the mouth of the Paranaguá Estuarine Complex - PR. Doctoral thesis. Post-Graduate in Geology, Federal University of Paraná, Curitiba, 177p.
- Lana, P.C., Marone, E., Lopes, R.M., Machado, E.C., 2001. The subtropical estuarine Complex of Paranaguá Bay, Brazil. *Ecological Studies*, 14, 131-145.
- Lana, P.C., Marone, E., Lopes, R.M., Machado, E.C., 2001. The subtropical estuarine Complex of Paranaguá Bay, Brazil. *Ecological Studies*, 14, 131-145.
- Li, H., Lu, L., Huang, W., Yang, J., Ran, Y. In-situ partitioning and bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons among water, suspended particulate matter, and fish in the Dongjiang and Pearl Rivers and the Pearl River Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, 83, 306-16.
- Liu, F., Yang, Q., Hu, Y., Du, H., Yuan, F., 2014. Distribution and transportation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at the Humen river mouth in the Pearl River delta and their influencing factors. *Marine Pollution Bulletin*, 84, 401–410.
- Luo, X-J., Chen, S-J., Mai, B-X., Yang, Q-S., Sheng, G-Y., Fu, J-M. 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China. *Environmental Pollution*, 139, 9-20.
- Ma, W.-L., Liu, L.-Y., Qi, H., Zhang, Z.-F., Song, W.-W., Shen, J.-M., Chen, Z.-L., Ren, N.-Q., Grabuski, J., Li, Y.-F., 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment and soil

- of the Songhua River Basin, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 8399–8409.
- Maioli, O.L.G., Rodrigues, K.C., Knoppers, B.A., Azevedo, D.A., 2011. Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems. *Continental Shelf Research*, 31, 1116–1127.
- Manoli, E., Samara, C., Konstantinou, I., Albanis, T., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece. *Chemosphere*, 41, 1845–1855.
- Marone, E., Noernberg, M., Lautert, L.F.C., Santos, I., Fill, H.D.A., Buba, H., Marenda, A., 2007. Measurements of currents and flow-tide curve in the Paranaguá Bay, PR. *Boletim Paranaense de Geociências*, 60-61, 55-64.
- Martins, C.C., Bícigo, M.C., Figueira, R.C.L., Angelli, J.L.F., Combi, T., Gallice, W.C., Mansur, A.V., Nardes, E., Rocha, M.L., Wisnieski, E., Ceschim, L.M.M., Ribeiro, A.P., 2012. Multi-molecular markers and metals as tracers of organic matter inputs and contamination status from an Environmental Protection Area in the SW Atlantic (Laranjeiras Bay, Brazil). *Science of the Total Environment*, 417-418, 158–168.
- Martins, C.C., Bícigo, M.C., Mahiques, M.M., Figueira, R.C.L., Tessler, M.G., Montone, R.C., 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil): sources and depositional history. *Marine Pollution Bulletin*, 63, 452–458.
- Medeiros, P.M., Bícigo, M.C., 2004. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 761-769.

- Montuori, P., Triassi, M., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons loads into the Mediterranean Sea: estimate of Sarno River inputs. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 512–520.
- Neff, J. M., 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environment: sources, fates and biological effects. Applied Science Publishers, Inglaterra, 262p.
- Neves, F. L. 2002. Caracterização de compostos voláteis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como indicadores da qualidade do ar no Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado, Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 67 p.
- Noernberg, M.A., 2001. Processos morfodinâmicos no Complexo Estuarino de Paranaguá – Paraná – Brasil: Um estudo a partir de dados in situ e Landsat-TM. Tese de Doutorado. Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 142p.
- Pietzsch, R., Patchineelam, S.R., Torres, J.P.M., 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments from a subtropical estuary in Brazil. *Marine Chemistry*, 118, 56–66.
- Qiao, M., Huang, S., Wang, Z. 2008. Partitioning Characteristics of PAHs Between Sediment and Water in a Shallow Lake. *Journal Soils Sediments*, 8(2), 69–73.
- Qin, N., He, W., Kong, X.Z., Liu, W.X., He, Q.S., Yang, B., Wang, Q.M., Xu, F.L., Yang, C., Jiang, Y.J., Jorgensen, S.E., Xu, F.L., Zhao, X.L., 2014. Distribution, partitioning and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water-SPM-sediment system of Lake Chaohu, China. *Science of the Total Environment*, 496, 414 -423.
- Readman, J.W., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J. P., Catinni, C., Mee, L.D., 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, 44, 48–62.
- Rullkötter, J. 2000. Organic matter: the driving force for early diagenesis. In: Schulz, H.D., Zabel, M. (eds.) *Marine Geochemistry*. Springer, Berlin, 129–172p.

- Saha, M., Togo, A., Mizukawa, K., Murakami, M., Takada, H., Zakaria, M.P., Chiem, N.H., Tuyen, B.C., Prudente, M., Boonyatumanond, R., Sarkar, S.K., Bhattacharya, B., Mishra, P., Tana, T.S., 2009. Sources of sedimentary PAHs in tropical Asian waters: differentiation between pyrogenic and petrogenic sources by alkyl homolog abundance. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 189–200.
- Silva, D. A. M., 2005. Avaliação da Contaminação por Petróleo no Canal de São Sebastião, São Paulo: Marcadores Geoquímicos e Metabólitos de Compostos Aromáticos. Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 154p.
- Takada, H., Eganhouse, R. P., 1998. Molecular Markers of Anthropogenic. In: Meyers R. A. (eds) *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2883p.
- Tolosa, I., Mora, S., Sheikholeslami, M.R., Villeneuve, J.P., Bartocci, J., Cattin, C., 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea Sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 48, 44–60.
- Torres, R., Cesar, A., Pereira, C.D.S., Choueri, R. B., Abessa, D.M.S., Nascimento, M.R.L., Fadini, P.S., Mozeto, A.A. 2012. Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and mercury in oysters (*Crassostrea rhizophorae*) from two Brazilian estuarine zones. *International Journal of Oceanography*, 2012, ID 838320-8.
- UNEP (United Environment Programme), 1992. Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments. *Reference Methods for Marine Pollution Studies* N° 20, 75p.
- Van Rijn, L. C. Principles of sediment transport in rivers, estuaries and coastal seas. Amsterdam: Aqua Publications, 1993.

- Volkman, J. K., Holdsworth, G. D., Neill, G. P., Bavor Jr, H. J., 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Science of the Total Environment*, 112, 203-219.
- Wang, D.X., Feng, C.H., Huang, L.X., Niu, J.F., Shen, Z.Y., 2013. Historical deposition behaviors of PAHs in the Yangtze River Estuary: role of the sources and water currents. *Chemosphere*, 90, 2020–2026.
- Yan, W., Chi, J., Wang, Z., Huang, W., Zhang, G., 2009. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Daya Bay, South China. *Environmental Pollution*, 157, 1823–1830.
- Yang, D., Qi, S., Zhang, Y., Xing, X., Liu, H., Qu, C., Liu, J., Li, F., 2013. Levels, sources and potential risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in multimedia environment along the Jinjiang River mainstream to Quanzhou Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, 76, 298–306.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33, 489–515.
- Zem, R.C., 2008. Hydrodynamics and suspended particulate matter flow in the estuary of the Paranaguá Bay - PR. Master Dissertation. Post-Graduate in Geology and Marine Geophysics, Federal University Fluminense, Niterói, 153p.
- Zem, R.C., Patchineelam, S.M., Guerra, J.V., 2007. Waste streams of suspended particulate matter in the Turbidity Maximum Zone of the Paranaguá Bay. In: XI Congress of ABEQUA - Studies of quaternary and social and environmental responsibility, 2007,

Belém - PA. From the Proceedings XI Congress of the Associação Brasileira De Estudos
Do Quaternário - ABEQUA.

ANEXOS

Tabela 11. Concentrações de HPAs no MPS (em ng g⁻¹) no Complexo Estuarino de Paranaguá, PR, Brasil. <LD: abaixo do limite de detecção do método (1,7 ng.g⁻¹)

Compostos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
HPAs 2 – 3 anéis															
naftaleno	127	164	113	108	135	97	180	120	140	140	2444	1225	1291	1441	2699
acenaftileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	287	150	156	172	334
acenafteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoreno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fenantreno	481	420	280	242	378	226	203	320	144	126	392	374	489	310	293
antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
HPAs 4 – 6 anéis															
fluoranteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	123	100	103	90	142
pireno	164	167	98	96	117	68	98	172	211	354	248	231	309	220	416
benzo[a]antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	83	170	97	92	112	<LD	194
criseno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	103	<LD	<LD	<LD	<LD	86
benzo[b]fluoranteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[k]fluoranteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[a]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
indeno[1,2,3-cd]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
dibenzo[a,h]antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[g,h,i]perileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
HPAs Alquilados															
C ₁ - naftaleno	<LD	<LD	<LD	243	<LD	144	<LD	<LD	<LD	<LD	274	190	185	72	230
C ₂ - naftaleno	286	571	430	753	267	712	<LD	426	<LD	<LD	265	486	588	136	97
C ₃ - naftaleno	430	413	292	342	324	335	<LD	345	<LD	<LD	149	297	365	130	39
C ₁ -fluoreno	656	637	542	434	593	476	279	511	188	162	413	397	476	318	163
C ₁ - dibenzotiofeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C ₂ -fluoreno	1536	1396	920	767	1351	659	861	850	708	857	1046	785	1026	894	955
C ₁ - fenantreno	1845	1533	1067	890	1546	791	946	1349	1110	1258	1408	1312	1734	1274	1453
C ₂ - dibenzotiofeno	<LD	<LD	79	54	131	<LD	81	92	<LD	115	94	70	115	101	<LD
C ₂ - fenantreno	1912	1939	1160	1095	1595	794	1254	1476	1834	2282	1767	1400	2089	1710	2659
C ₁ - fluoranteno	171	123	90	91	145	63	142	204	246	422	237	212	316	217	482
C ₁ - pireno	140	109	78	77	125	53	113	151	221	339	224	191	268	186	380
C ₁ - criseno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C ₂ - criseno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
HPAs Naturais															
reteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	98	<LD	<LD	<LD	<LD	124
perileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Tabela 12. Concentrações de HPAs no sedimento (em ng g⁻¹) no Complexo Estuarino de Paranaguá, PR, Brasil. nc= não calculado. <LD: abaixo do limite de detecção (0,05 ng.g⁻¹).

Compostos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
HPAs 2 – 3 anéis															
naftaleno	3,83	3,93	0,94	<LD	0,59	1,78	2,11	17,5	25,9	0,63	0,62	1,30	1,02	0,59	1,31
acenaftileno	0,68	0,82	0,57	<LD	<LD	0,77	0,67	1,72	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
acenafteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoreno	0,52	0,53	0,66	<LD	<LD	0,89	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fenantreno	3,12	4,02	3,12	1,49	2,09	6,97	1,63	2,80	0,64	<LD	0,80	<LD	0,53	<LD	0,53
antraceno	0,56	0,65	0,68	<LD	<LD	0,71	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
HPAs 4 – 6 anéis															
fluoranteno	5,06	4,82	5,80	1,54	2,94	6,48	1,82	2,02	0,83	<LD	<LD	0,51	<LD	<LD	<LD
pireno	2,84	3,20	3,68	1,57	2,81	6,21	1,84	1,53	0,68	<LD	0,52	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[a]antraceno	4,41	4,33	3,96	1,27	2,12	3,20	2,07	0,93	0,90	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
criseno	1,56	3,08	2,71	0,73	1,43	2,84	1,14	0,95	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[b]fluoranteno	6,50	8,23	7,79	3,54	4,12	7,32	2,43	2,01	1,17	<LD	<LD	1,01	<LD	<LD	0,62
benzo[k]fluoranteno	3,81	4,01	3,87	1,11	2,02	3,85	1,21	1,08	0,52	<LD	<LD	0,58	<LD	<LD	<LD
benzo[a]pireno	1,93	2,64	2,09	0,90	1,38	3,22	0,99	0,64	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
indeno[1,2,3-cd]pireno	15,3	5,68	5,36	2,90	4,75	7,92	2,25	2,27	1,18	<LD	<LD	0,92	1,06	<LD	0,55
dibenzo[a,h]antraceno	8,45	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[g,h,i]perileno	5,21	4,88	6,14	2,61	4,44	6,70	1,90	1,89	1,15	<LD	<LD	0,77	0,94	<LD	<LD
HPAs Alquilados															
C ₁ - naftaleno	2,95	3,06	4,04	1,32	1,62	6,65	<LD	1,68	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C ₂ - naftaleno	4,13	4,60	7,50	2,66	2,57	8,30	1,45	1,49	1,15	0,67	0,81	0,70	<LD	<LD	0,57
C ₃ - naftaleno	1,96	2,36	3,35	1,00	1,27	4,37	0,82	0,68	0,52	<LD	0,83	<LD	<LD	<LD	<LD
C ₁ -fluoreno	4,93	4,90	4,70	1,69	2,24	10,1	10,5	1,00	9,17	2,40	1,91	<LD	1,00	0,77	0,57
C ₁ - dibenzotiofeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C ₂ -fluoreno	1,01	0,80	1,31	<LD	0,51	4,94	<LD	<LD	<LD	<LD	1,40	<LD	<LD	<LD	<LD
C ₁ - fenantreno	2,41	2,59	3,34	0,91	1,76	11,5	1,90	0,72	0,63	<LD	2,36	<LD	0,65	<LD	<LD
C ₂ - dibenzotiofeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C ₂ - fenantreno	1,53	1,87	2,12	<LD	1,34	12,2	2,07	<LD	<LD	<LD	3,72	<LD	<LD	<LD	<LD
C ₁ - fluoranteno	1,26	1,20	1,47	0,56	0,89	2,60	0,69	<LD	<LD	<LD	0,54	<LD	<LD	<LD	<LD
C ₁ - pireno	0,58	0,66	0,67	<LD	<LD	1,74	0,57	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C ₁ - criseno	2,55	3,55	2,84	0,95	1,40	2,80	1,38	0,54	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C ₂ - criseno	8,50	3,35	3,22	1,19	1,55	2,79	1,99	1,24	1,01	0,69	0,55	0,75	0,61	0,58	0,85
HPAs Naturais															
reteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,58	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
perileno	67,1	65,7	60,4	19,7	45,5	57,6	12,3	13,1	8,53	<LD	<LD	80,8	6,53	<LD	3,79

Tabela 13. Concentrações de HPAs no MPS (em ng g⁻¹) na campanha amostral de março de 2013, no Complexo Estuarino de Paranaguá, PR, Brasil. <LD: abaixo do limite de detecção (1,4 ng.g⁻¹).

Compostos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
HPAs 2 – 3 anéis															
naftaleno	104	382	671	<LD	85	<LD	66	1630	63	3807	56	43	41	2498	47
acenaftileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	90	<LD	491	<LD	<LD	<LD	136	<LD
acenafteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoreno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	45	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fenantreno	96	146	263	65	75	68	91	165	66	420	49	47	53	279	47
antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
HPAs 4 – 6 anéis															
fluoranteno	<LD	75	166	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	162	<LD	<LD	<LD	102	<LD
pireno	<LD	53	130	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	114	<LD	<LD	<LD	58	<LD
benzo[a]antraceno	<LD	<LD	62	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
criseno	<LD	<LD	71	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	35	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[b]fluoranteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[k]fluoranteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[a]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
indeno[1,2,3-cd]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
dibenzo[a,h]antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[g,h,i]perileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
HPAs Alquilados															
C ₁ - naftaleno	<LD	<LD	63	33	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	128	<LD	21	<LD	72	<LD
C ₂ - naftaleno	<LD	41	159	88	54	<LD	54	<LD	<LD	29	<LD	81	30	<LD	27
C ₃ - naftaleno	<LD	67	120	97	66	60	83	64	60	63	41	124	62	47	41
C ₁ -fluoreno	<LD	54	82	58	154	122	176	117	131	86	41	70	55	55	86
C ₁ - dibenzotiofeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C ₂ -fluoreno	84	129	129	34	58	45	66	<LD	53	61	59	24	36	41	36
C ₁ - fenantreno	175	209	307	82	155	95	146	89	107	147	120	35	89	152	72
C ₂ - dibenzotiofeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C ₂ - fenantreno	147	141	280	55	252	107	138	105	139	148	163	26	110	220	97
C ₁ - fluoranteno	<LD	<LD	47	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	32	<LD	<LD	<LD	33	<LD
C ₁ - pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C ₁ - criseno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C ₂ - criseno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
HPAs Naturais															
reteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
perileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Tabela 14. Concentrações de HPAs no MPS (em ng g⁻¹) na campanha amostral de setembro de 2013, no Complexo Estuarino de Paranaguá, PR, Brasil. <LD: abaixo do limite de detecção do método (1,4 ng.g⁻¹).

Compostos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
HPAs 2 – 3 anéis															
naftaleno	87	119	56	<LD	42	156	67	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	41	28	45
acenaftileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
acenafteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	59	<LD
fluoreno	139	239	95	<LD	93	169	78	58	108	186	97	97	71	964	91
fenantreno	1723	2609	1217	840	924	1821	1216	946	1353	2065	1652	1132	907	3029	996
antraceno	<LD	<LD	49	<LD	40	<LD	<LD	<LD	1468	43	<LD	<LD	<LD	135	<LD
HPAs 4 – 6 anéis															
fluoranteno	634	685	592	472	428	743	524	537	653	482	626	340	379	83	507
pireno	1955	3130	2142	1421	1319	2631	1911	2053	1858	1220	2826	1096	1285	118	1643
benzo[a]antraceno	<LD	74	50	<LD	<LD	<LD	<LD	40	52	<LD	<LD	<LD	65	12	93
criseno	209	335	182	170	149	299	244	192	227	144	146	150	223	104	313
benzo[b]fluoranteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[k]fluoranteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[a]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
indeno[1,2,3-cd]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
dibenzo[a,h]antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[g,h,i]perileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
HPAs Alquilados															
C ₁ - naftaleno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	197	<LD
C ₂ - naftaleno	150	253	85	117	100	176	115	52	107	141	140	65	60	1596	105
C ₃ - naftaleno	906	1483	620	486	554	1064	431	376	630	1196	680	558	410	7213	513
C ₁ -fluoreno	844	6151	2630	1657	2023	5154	2932	2228	2982	4216	3944	2572	2115	13442	2270
C ₁ - dibenzotiofeno	171	298	194	104	165	374	241	195	255	215	191	109	92	1218	94
C ₂ -fluoreno	5826	11853	5289	3668	3963	10000	6277	5026	6339	8785	8723	1539	4021	13275	4710
C ₁ - fenantreno	5607	10277	5122	3200	3468	7888	5647	4910	5457	7180	8491	3528	3263	9717	3969
C ₂ - dibenzotiofeno	487	1025	1513	381	1020	1156	428	439	455	624	880	393	276	718	281
C ₂ - fenantreno	7616	12441	7187	4717	4333	9849	6888	6883	7828	8819	10730	4060	4197	6474	6291
C ₁ - fluoranteno	1978	2130	2331	1530	858	2148	1508	1490	1962	1890	1729	1171	1567	1175	3453
C ₁ - pireno	1281	895	500	1562	994	1511	1021	502	1304	1388	1109	707	1170	768	2282
C ₁ - criseno	153	220	179	171	146	210	179	117	174	120	122	121	208	63	313
C ₂ - criseno	<LD	<LD	<LD	<LD	50	90	77	41	63	38	<LD	<LD	50	21	136
HPAs Naturais															
reteno	376	329	339	395	182	258	210	177	271	312	184	154	254	161	483
perileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	23	<LD